

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut  
Geoloogia osakond

Marcus-Heinrich Puhke

**Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Martin Liira  
Kalle Kirsimäe

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....  
allkiri, kuupäev

Tartu 2018

## **Characterization of Estonian glauconitic sandstone as potential source of potassium fertiliser**

The potential of glauconitic sandstone of Ordovician age in Estonia was investigated as the raw material for synthesis of potassium thermofertilizer using calcination reactions with dolomitic limestone and kukersite oil shale ash. The mineralogical and chemical composition of glauconite and mixtures of glauconite limestone and oil shale ash calcinating at different temperatures was studied and two step leaching test was used to assess the K leaching behaviour and to screen the most suitable mixtures and calcination temperatures.

P420 – petrology, mineralogy, geochemistry

glauconite, potassium, fertiliser, verdet

## **Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena**

Selgitamaks Eesti glaukoniitliivakivist K-termoväetise tootmise võimalusi viidi läbi kaltsineerimisreaktsioonid koos dolomiidistunud lubjakivi või põlevkivituhaga. Uuriti tekkinud segude mineraloogilist- ja keemilist koostist. Lisaks teostati 2. etapiline leostuskatse. Saadud tulemuste omavahelisel võrdlusel hinnati toorme sobivust K-termoväetise valmistamiseks.

P420 – petroloogia, mineraloogia, geokeemia

glaukoniit, kaalium, väetis, verdet

## Sisukord

|   |    |
|---|----|
| Sissejuhatus.....   | 4  |
| 1. Kaaliumväetised .....  | 5  |
| 2. Geoloogiline taust.....  | 6  |
| 3. K-termoväetise tootmise tehnoloogia .....  | 8  |
| 4. Materjalid ja metoodika.....   | 10 |
| 5. Tulemused .....  | 13 |
| 5.1 Glaukoniitliivakivi raua, magneesiumi ja kaaliumi faasiline paiknemine .....                              | 13 |
| 5.2 Mineraloogiline koostis.....  | 13 |
| 5.3 Keemiline koostis.....  | 17 |
| 5.4 Leostuskatse .....  | 18 |
| 6. Arutelu .....  | 24 |
| Kokkuvõte.....  | 28 |
| Characterization of Estonian glauconitic sandstone as potential source for potassium thermo-fertilizers ..... | 29 |
| Tänuavaldused .....   | 31 |
| Kasutatud kirjandus .....   | 32 |
| Lisad.....  | 36 |
| Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ....                  | 43 |

## Sissejuhatus

Maailma pidevalt kasvav rahvaarv suurendab inimkonna vajadust toidu järele. Seetõttu kasvab ka nõudlus põllumajanduse saadusete järele, kus kogu maailma elanikkonna toitmiseks on vaja toota üha rohkem ja efektiivsemalt. Põllumuldade ekspluateerimine on juba põhjustanud oluliste taimekasvuks vajalike toitainete defitsiidi ning selle tasakaalustamiseks ja tootlikkuse tagamiseks on paratamatult vajalik kasutada erinevat tüüpi väetisi. Kõrvuti lämmastiku ja fosforiga kannatavad paljude riikide mullad kaaliumipuuduses (Verde Potash patent – WO 2014 /087118 A1, Santos et al., 2016).

Tavaliselt kasutatakse taimedele omastatava kaaliumi andmiseks mitmesuguseid evaporiitseid soolasid nagu KCl. Samas on võimalik kasutada ka teisi K-rikkaid mineraale või kivimeid. Brasiilia põllumajanduslik ettevõtte Potash Verdete on väljatöötanud tehnoloogia kohalikest glaukoniitsavidest (tuntakse *verdete* kivimi nime all) nn K-termoväetise tootmiseks. Selleks, et muuta kaaliumirikas mineraalne faas (glaukoniit) vees lahustuvaks, kuumutatakse seda kõrge temperatuuril segudes lubjakiviga (Verde Potash patent – WO 2014 /087118 A1), mille tulemusena moodustub hea K lahustuvusega klaasjas mass.

Glaukoniit on settekivimites üsna laialdaselt levinud autigeenne savimineraal, mis moodustub aeglase settimisega merelistes keskkondades (Santos et al., 2015). Eestis on glaukoniidi suurimad sisaldused Leetse kihistus paiknevas glaukoniitliivakivis. Kuigi glaukoniitliivakivi on uuritud võimaliku pigmentide või veepehmedite toormena, siis puudub sellel Eestis laiem rakendus. Samas, juhul kui Eesti planeeritakse võtta kasutusele karbifosforiit, siis tuleb selle kaevandamisel enamatel juhtudel väljata ka glaukoniitliivakivi, mis läheks aherainena kaevanud jäätmete hulka. Selleks, et väljutatavast glaukoniitliivakivist ei kujuneks vaid järjekordset jäadet, peaks leidma sellele materjalile maksimaalse lisandväärtusega kasutuse. Üheks võimaluseks on kasutada Eesti glaukoniitliivakivi, sarnaselt Verde Potash tehnoloogiale, K-termoväetise tootmiseks.

Käesoleva töö eesmärkideks oli: 1.) selgitada Eesti Paleosoilises settelises pealiskorras Põhja-Eestis lasuva glaukoniitliivakivi sobivust K-termoväetise tootmiseks; 2.) hinnata glaukoniitliivakivi põhikomponentides K, Fe ja Mg faasilist paiknemist ja levikut; 3.) võrrelda lubjakivi ja Auvere elektrijaama keevkihtkateldest pärineva põlevkivituha sobivust kaltsiumi allikana K-termoväetise tootmiseks Eesti glaukoniitliivakivist; 4.) määrata termiliselt töödeldud segudest väljaleostuva kaaliumi vabanemiseefektiivsust.

## 1. Kaaliumväetised

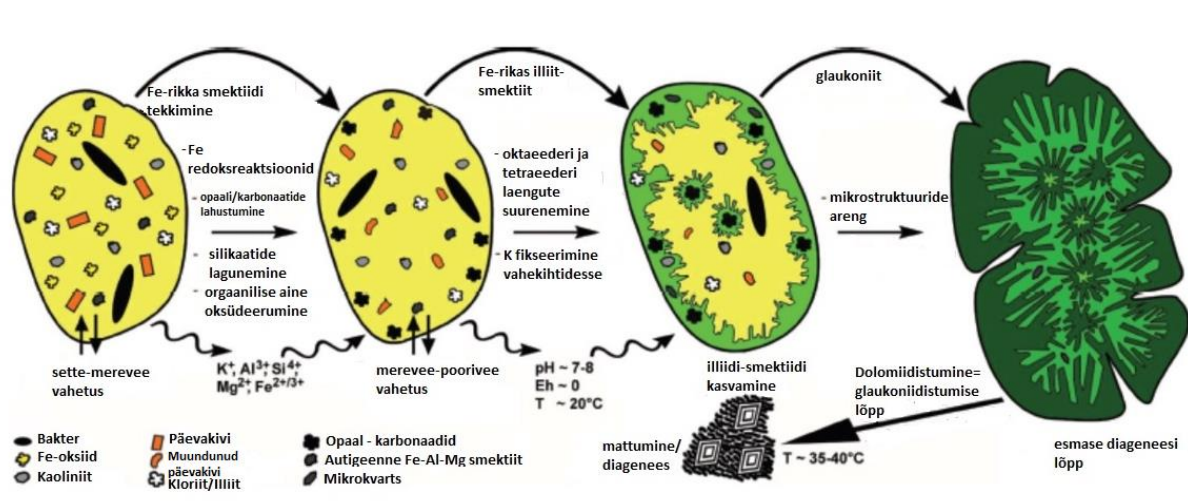
Taimedele on kaalium (K) üheks elutegevuse vajaminevaks makrotoiteelemendiks. Kaalium kontrollib fotosünteesi protsessis taimelehe õhulõhede avamist ja sulgumist, reguleerides selliselt süsihappegaasi tarbimist. Kaalium aktiveerib ensüüme, millest paljud on seotud taimekasvuga ja on oluline adenosüintriifosfaadi (ATP), mis on rakkude metabolismis universaalne energia talletaja ja ülekandja, tootmiseks. Kaaliumit leidub ka taimerakus, kus see aitab hoida rakkude siserõhku, takistades taimede närbumist, osaleb osmoregulatsioonis ja valkude sünteesis. (Hopkins ja Hunter 2009)

Kaaliumsisalduse suurendamiseks kasutatavad peamised mineraalväetised on kaaliumkloriid (KCl), kaaliumsulfaat ( $K_2SO_4$ ), kaaliumkarbonaat ( $K_2CO_3$ ) ja kaaliumnitraat ( $KNO_3$ ) (Gowariker et al., 2009). Kaaliumkloriid on evaporiitne sool ja enim kasutatud kaaliumväetis. See on kergesti lahustuv ja mullale kandes muutub vees lahustunud kaaliumi katioon taimejuurtele lihtsasti omastatavaks. Enamasti kasutatakse seda koos lämmastik- ja fosforväetistega (Ren 2015). Samas võib liigne soolade kasutamine põldude väetamisel tuua kaasa muldade sooldumise, mis piirab taimejuurte vee omastamist mullast ja võib tuua kaasa taime kuivamise (Bauder 2001). Laiaulatuslik sulfaatidega väetamine põllumajanduses vähendab muldade sooldumise probleemi ja suurendab toitainete kättesaadavust, aga võib suurendada ka potentsiaalselt toksiliste ühendite nagu sulfiidide ja ammooniumi kontsentratsioone mullas (Geurts 2009). Nitraatidega väetamise puuduseks on ümbritsevate pinnaveekogude eutrofeerumise oht, seda eriti nitraaditundlikel aladel (Beman et al., 2005).

Väetiste nõudluse kasv ja kallinevad hinnad ning traditsiooniliste kaaliumväetiste toormete piiratud geograafiline kättesaadavus on kannustanud otsima alternatiivseid võimalusi kaaliumväetise tootmiseks maailma erinevates piirkondades (Santos 2016). 2018. aasta lõpuks prognoositakse maailmas aastas tarbitava kaaliumväetise hulgaks 34,5 miljonit tonni, mis on võrreldes 2014. aastaga ligi 2,6%-ne tõus (IFA 2013). Kaaliumi hind arvatakse tõusvat 2020. aastaks võrreldes 2009. aastaga 875-lt USA dollarilt tonni kohta 1500-le dollarile (Amundson et al., 2015).

## 2. Geoloogiline taust

Glaukoniidi koostis on väljendatav valemiga  $K_{(x+y)}(Si_{4-x}, Al_x)_{-4}(Fe^{3+}, Al, Mg, Fe^{2+})_{-2}O_{10}(OH)_2$  (kus x-i väärtused on 0,2-0,6 ja y-i 0,4-0,6) (Huggett, 2005). Mineraali koostis varieerub nii piirkonniti kui ka samas asukohas erinevate glaukoniiditerade lõikes (Meunier 2007). Glaukoniit tekib setetes, mille poorides on toimunud pikka aega oksüdeeriva- ja redutseeriva vee vahetus (Glenn ja Arthur 1990; Amorosi 1995). Tihti toimub settes (või mõne teise tera poorides) algsete saviosakeste lahustumine ja selle asendumine glaukoniidiga (Huggett, 2005). Pooriruumis toimub ioonvahetus ümbritseva merevee, sügavamal olevate setete ja glaukoniidistuva algmaterjali vahel. Laialt levinud käsitusviisi kohaselt algab glaukoniidistumine kaaliumivaesest savimineraalset smektiidist, arenedes järk-järgult edasi vilguliseks mineraaliks (Joonis 1). Vastavalt kaaliumi sisaldusele on glaukoniidi terad järjestatud kui tekkiv- ( $K_2O > 4\%$ ), vähearenenud- (4–6%), arenenud- (6–8%) ja hästi arenenud- ( $> 8\%$ ) faas. (Odin ja Matter, 1981)



**Joonis 1.** Koproliidide glaukoniidistumine (Baldermann et al., 2012)

Eesti aluspõhjas esineb glaukoniit erinevatel tasemetel, kuid suurima potentsiaalse varu moodustab Hilis-Ordoviitsiumis Leetse kihistu glaukoniitliivakivi. Ordoviitsiumi ajastul (485–443 Ma) paiknes Baltika manner ja sellel laiunud Balti paleobassein lõunapoolkera parasvöötme laiuskraadidel ja triivis ekvaatori suunas. Sel ajal olid iseloomulikud šelfimered, kus enamuse osa Ordoviitsiumist valitses karbonaatne settimine, kuid Ordoviitsiumi algusest kuni Hilis-Ordoviitsiumi esimese pooleni moodustusid laialdaselt ka terrigeensed setted, millede hulka kuulub ka Hunnenbergi lademe Leetse kihistusse kuuluv glaukoniitliivakivi.

Hunnebergi lade on kirjeldatud Tjernviku poolt Rootsis (1956), tuginedes peamiselt trilobiitide faunale. Põhja-Eestis koosneb lade litoloogiliselt halvasti kivistunud glaukoniit-terrigeen-setetest. Suurema osa lademest moodustab Eestis Leetse kihistu, kus glaukoniidi sisaldus suureneb läbilõikes ülespoole. Leetse kihistu alumine piir on selge ja glaukoniitliiva ja -aleuriitkivi lasub tumepruunil Türisalu kihistu graptoliitargilliidil või Varangu kihistu helehallidel savidel (Meidla 1997). Türisalu kihistu lasumiks on oobulusliivakivist koosnev Kallavere kihistu. Glaukoniitliivakivi kiht paljandub Põhja-Eestis paljudes kohtades klindi alumises osas. Leetse kihistus ulatub maksimaalne aleuriidi kuni liiva terasuurusega glaukoniidi mineraali sisaldus setendis 50–70%-ni (Mägi 1990). Savimineraali sisaldavate setendite maksimaalne paksus küündib Pakri poolsaarel nelja meetrini, valdavad paksused Põhja-Eestis on 1–2 m ja Kirde-Eestis < 1m. Vastavalt väheneb Leetse kihistu paksus läänest itta. (Meidla 1997)

Eestis moodustavad Leetse-, Varangu-, Türisalu- ja Kallavere kihistud seotud geoloogilise lasundi, millede koostises on riigi jaoks olulised maavarad. Näiteks valdavas osas Rakvere fosforiidi väljal lasub kuni mõne meetri paksune glaukoniitliivakivi vahetult fosforiidikihtil (Raukas ja Teedumäe 1997).

Glaukoniitliivakivi kui potentsiaalse maavara kasutusvõimalusi on uuritud pigmentide, sh eritooniliste silikaatbetoontoodete ja veepehmendite tootmiseks (Raudsepp ja Räägel 1993). Pigmentide, sh toonitud ehitusmaterjalide tootmine, on väikese lisandväärtusega ja ei oma arvestatavat turuväärtust ekspordiartiklina. Samas lasub glaukoniitliivakivi karjääriviisilisel kaevandamisel nii fosforiidi kui graptoliit-argilliidi kohal ning ka Rakvere fosforiidimardla võimalikul maa-alusel kaevandamisel, kus glaukoniitliivakivi lasub vahetult fosforiidil, ei ole glaukoniitliivakivi geotehnilised omadused piisavad kaevandustes püsiva lae hoidmiseks ning tuleb koos fosforiidiga välja kaevata (Raudsepp 1997). Fosforiidi ja/või graptoliit-argilliidi võimalikul kasutamisel maavarana moodustaks glaukoniit jäätme, mida parimal juhul saaks kasutada kaevanduste tagasitäitmiseks, kuid tulenevalt glaukoniiditerade väikesest mehhaanilisest vastupidavusest ei tagata glaukoniitliivakivi tagasitäitmiseega ilma täiendava tsementeerimiseta vajalikku tugevust. Samas on Raudsepa (1997) andmetel glaukoniitliivakivi varud Rakvere väljal (Toolse, Kabala) ca 128 miljonit tonni.

### 3. K-termoväetise tootmise tehnoloogia

Evaporiitsete kaaliumsoolade lasundite nappus ja vastavate väetiste üha kasvav nõudlus on oluliselt suurendanud alternatiivsete kaaliumi sisaldavate toormaterjalide otsinguid, näiteks vees lahustumatud kaaliumi sisaldavad vilkude ja päevakivide mineraalid (Santos 2015). Laialdase globaalse leviku ja märkimisväärse K-sisalduse tõttu on paljudes uuringutes käsitletud glaukoniiti (Yadav and Sharma 1992; Mazumder et al., 1993 Rao et al.1993; Rawlley 1994; Merchant, 2012; Silva et al., 2012; Martins et al. 2015)

K-termoväetise eeliseks, võrreldes tavaliste kerglahustuvate sooladest (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) koosnevate K-väetistega, on pikaajaline toime, mis võimaldab harvemat väetamist, vähenev muldade sooldumine ja lisandub muldade lupjamise efekt. Lupjamise efekt tekib, sest lubjakivi põletamisel tekivad sekundaarsed Ca-faasid, sh lubi, mis on hüdratiseerumisel leeliselise reaktsiooniga ning vähendab seetõttu põllumuldade happelisust.

Brasiilia põllumajandusettevõtte Verde Potash on välja töötanud tehnoloogia, kus kasutatakse normaaltingimustel vees lahustumatut glaukoniitsavi K-väetise tootmiseks. Täpsemalt kasutatakse Neoproterosoikumis (1000-541 Ma) tekkinud silikaatset glaukoniit-savikivimit *verdete*, kus peamisteks K-mineraalideks on K-päevakivi ja glaukoniit, lisaks veel kvarts ja vilgud (Toledo Piza et al. 2011; Santos et al. 2015).

Verdete kivimi kuumutamisel koos kaltsiumoksiidi ja/või kaltsiumkarbonaadi, magneesiumoksiidi, magneesiumkarbonaadiga viiakse kivimis leiduv kaalium vees lahustuvasse vormi. Antud reaktsioon on oma olemuselt kaltsineerimine. Kuumutamise käigus tekkinud aktiivne kaltsiumoksiid hakkab kokku segatud tooraine ja reagenti segus esinevas silikaatses struktuuris kohti vahetama kaaliumoksiidiga. Kuna tekkivast kaltsiumsilikaadist ja kaaliumsilikaadist on esimene palju stabiilsem, seotakse piisavalt pika reaktsiooni korral kaltsium silikaatsesse struktuuri ja kaalium vabaneb, muutudes vees lahustuvaks ja taimedele kättesaadavaks. Mida suurem on kuumutamisel tekkinud kaltsiumoksiidi osakaal, seda rohkem vabaneb silikaatsest osast kaaliumoksiidi. Sellest lähtuvalt on võimalik kivimi „aluselisuse“ võrrandi –  $(CaO+MgO)/SiO_2$  – põhjal välja arvutada suhted, mis on parimad klaasistumisreaktsioonide toimumiseks. Potash Verde tehnoloogias saavutatakse parimad tulemused, kui suhe on suurem kui 0,65 ning reaktsioonide temperatuurid on vahemikus 1000–1600°C, optimaalseim aga 1200°C juures (Verde Potash patent – WO 2014 /087118 A1).



Alternatiivina on Eesti glaukoniitliivakivi üheks võimalikuks kasutusalaaks K-termoväetise tootmine Brasiilia ettevõtte Verde Potash välja töötatud tehnoloogiaga. Kuna Eesti glaukoniit on varasematele uuringutele tuginedes võrreldes Verde Potash tehnoloogias kirjeldatud lähtematerjaliga 2-3 korda kõrgema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tüüpiliselt  $>15 \text{ wt\%}$ ) sisaldusega ja keskmiselt 2 korda kõrgema  $\text{MgO}$  sisaldusega (3-7,5 wt%) (Raudsepp 1997, Verde Potash patent – WO 2014 /087118 A1), siis ei ole välja töötatud tehnoloogia otseselt rakendatav. Kõrgenenud Fe ja Mg sisaldus Eesti glaukoniidis võib põhjustada Ca-ferriitide ja Ca-Mg-silikaatide moodustumise, mis mõjub pärssivalt kaaliumit sisaldava kasuliku klaasifaasi moodustumisele. Kuna Fe ja Mg võivad olla glaukoniitliivakivis seotud mitte glaukoniidi enda struktuuriga, vaid esineda iseseisvate mineraalidena (püriit, hematiit, dolomiit), on vaja ennekoike välja selgitada nende olemus.

Vastava tehnoloogia rakendamiseks ja K-termoväetise tootmiseks kasutakse tavaliselt kaltsiumi allikana karbonaatseid kivimeid, seda kas lubjakivi või dolomiidi näol. Eestis tuleks alternatiivse kaltsiumi allikana kõne alla kaltsiumirikka põlevkivituhha kasutamine. Põlevkivi on läbi aegade olnud Eesti jaoks väga oluline maavara ja selle töötlemine on katnud valdava osa riigi elektrienergia vajadusest. Eestis põletatakse põlevkivi elektrienergia saamiseks peamiselt tsirkuleerivates keevkihtkateldes ja tolmpõletamiselt kateldes (Siitam et al. 2014). Paraku jääb pärast põlemist kasutatud põlevkivi kogumassist tuhana alles 45–48% (Kattai 2000; Ots 2004; Kaasik et al. 2008). Põlevkivituhha  $\text{CaO}$  keskmine sisaldus on 30–60% (Bitjukova et al., 2010), valdav enamus sellest on kaltsiidi, lubja  $\text{CaO}_{\text{vaba}}$  ja sekundaarsete Ca-silikaatide kujul. Alates 1950ndatest on tuhaväljadele ladestatud üle 350 miljonit tonni tuhka ja tuhamägede pindala katab umbes  $20 \text{ km}^2$  suuruse ala (Pastarus, 2008) ning oleks äärmiselt tervitatav sellele jäätmele uue taaskasutusala leidmine. Lisaks sisaldab põlevkivituhk kaaliumoksiidi ( $\text{K}_2\text{O}$ ), keskmise sisaldusega 2–6% (Bitjukova et al., 2010), mis võiks anda täiendava K-sisalduse tekkivasse K-termoväetisesse.

#### 4. Materjalid ja metoodika

K-termoväetsite sünteesiks kasutati Saka paljandi keskmistatud Leetse kihistu glaukoniitliivakivi (GS), mida segati erinevates vahekordades Kalana karjäärist pärit Siluri ladestu Raikküla lademe dolomiidistunud lubjakiviga (LK). Alternatiivina lubjakivile tehti segud Auvere elektrijaama tsirkuleeriva keevkihi kateldest väljutatud põlevkivituhaga (PT). Optimaalsete segude ja kõrgeima K-sisaldusega termoväetise saamiseks, valmistati kuus erineva sisaldusega segu (Tabel 1). Suurima eripinna saavutamiseks purustati valmistatud proovid mehhaaniliselt planetaarveskis (keskmine terasuurus  $<10\text{ }\mu\text{m}$ ), kasutades selleks volframkarbiid kuule. Segude vahekordade arvutamiseks kasutati Verde Potash'i välja töötatud aluselise võrrandi, v.a glaukoniit-põlevkivituhk 50:50 segus,  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 > 0,65$  (Tabel 1), mis empiiriliselt hindab CaO (kui ka MgO) sisalduse kasvuga suurenevat  $\text{K}_2\text{O}$  vabanemist silikaatsest faasist. (Verde Potash patent – WO 2014 /087118 A1)

Fe ja Mg seotust, kas glaukoniidi struktuuri või esinemist iseseisvate mineraalidena, selgitati skaneeriv-elektronmikroskoopilisel analüüsil koos energiadispersiivse röntgenfluoresents analüsaatoriga (SEM-EDS), millega analüüsiti glaukoniitliivakivis leiduvate glaukoniiditerade keemilist koostist. Analüüsid viidi läbi Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna elektronmikroskoobiga Zeiss Evo 15 MA.

Iga proovi (Tabel 1) glaukoniitliivakivi segati vastavalt kas lubjakiviga või põlevkivituhaga. Efektiivseima kaltsineerimistemperatuuri leidmiseks, st mis tagaks kaaliumirikka klaasifaasi saamise, kuumutati segusid kolmel erineval temperatuuril:  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kasutatava temperatuurivahemiku määras ühelt poolt karbonaatsete faaside lagunemine  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures, mis defineerib madalaima kasutatava temperatuuri. Temperatuuri ülemine piir on määratud savimineraalide lagunemise/sulamisega  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures. Eeldatavalt alaneb Ca-faaside juuresolekul silikaatsete mineraalide sulamistemperatuuri ja klaasifaasi moodustumine algab juba  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  juures. Katsesegud valmistati kolmes korduses kuumutamisel etteantud temperatuuril kolm tundi, mille järgselt jahutati proovid kiiresti, et maksimeerida klaasifaasi teket ja minimaliseerida soovimatute kristalliliste faaside moodustumist. Jahtunud proovid peenestati uuesti samas planetaarveskis, et tagada tulemuste võrreldavus.

**Tabel 1.** Katsesegude vahekorrad ka aluselisuse moodul:  $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2$ 

| Proov       | Glaukoniit (GL) | Lubjakivi (LK) | Põlevkivituhk (LK) | Aluselisuse moodul |
|-------------|-----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| GL+LK 50-50 | 50              | 50             |                    | 1,06               |
| GL+LK 40-60 | 40              | 60             |                    | 1,33               |
| GL+LK 30-70 | 30              | 70             |                    | 1,67               |
| GL+PT 50-50 | 50              |                | 50                 | 0,56               |
| GL+PT 40-60 | 40              |                | 60                 | 0,85               |
| GL+PT 30-70 | 30              |                | 70                 | 0,87               |

Pärast segude kuumutamist vastavatel temperatuuridel, analüüsiti proovide mineraloogilist ja keemilist koostist. Lisaks selgitati leostuskatse käigus vabanevate kasulike (eriti kaaliumi) ja potentsiaalselt ohtlike komponentide (raskmetallid jt) sisaldused.

Proovide mineraalne koostis määrati röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja uhmerdatud proovidest (keskmine terasuurus  $<10\ \mu\text{m}$ ) kuulveskis ja/või ahhaatuhmris. Proovid analüüsiti Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Rietveld analüüsil, kasutades Bruker AXS Topas 4.1 tarkvara.

Keemilise analüüsi tegemiseks pressiti proovid pelletiteks, põhikomponendid analüüsiti Rigaku Primus II XRF-ga Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas.

Kuumutatud segude leostumisel vabanevate kasulike ja potentsiaalselt ohtlike komponentide kvantitatiivseks analüüsiks ja kontsentratsioonide keskkonna piirmääradega võrdlemiseks, kasutati kaheetapilist standardiseeritud leostuskatset EN 12457-3. Leostamine toimus ülipuhta (Milli-Q) veega. Test töötab põhimõttel, et katse vältel saavutab tahke proov lisatud veega tasakaalu, tahke proovi osakeste suurus ei ületa 4 mm. Esimese etapi jooksul oli vedeliku/tahkise suhe 2:1 ja proove segati 6 tundi 150 pööret minutis. Seejärel filtreeriti vesi läbi  $0,45\ \mu\text{m}$  poorisuurusega filtri. Teise etapina lisati ülipuhas vesi (Milli-Q) vedeliku/tahkise suhtega 8:1 juba eelnevalt leostatud proovidele ja segati 18 tundi, pöörete arv jäeti samaks. Seejärel vesi uuesti filtreeriti. Kahe etapi põhjal saadi kumulatiivsed tulemused vedeliku/tahkise suhtega 10, milles arvutati määratud elementide kontsentratsioonid valemiga  $c_{(10:1, 2-10)} = 0.2\ c_{(2:1)} + 0.8\ c_{(8:1)}$ .

Kaheetapilise leostuskatsega tekitatakse erinevad leostustingimused, mis võimaldavad hinnata ainete kontsentratsiooni muutusi ja nende leostuskiirust. Antud leostuskatse näitab leostumiskäitumist madalal vesi/materjal suhtel ning võrreldes seda kõrgema vesi/materjal suhtega, saab iseloomustada ainete leostumist pikema aja jooksul. Arvutuslik suhe 10:1 näitab, kas aine kontsentratsioon võib ajas muutuda ja kui kiired on muutused. Juhul kui aine kontsentratsioonid vesi-materjal suhtel 8:1 ja 10:1 on märgatavalt madalamad võrreldes suhtega 2:1, võib väita, et ainult osa ainest on hästilahustuv vormis. Juhul, kui aine kontsentratsioonid vesi-materjal suhtel 2:1 ja 10:1 on suhteliselt sarnased, võib väita, et aine leostub kõrgele kontsentratsioonides pikemat aega.

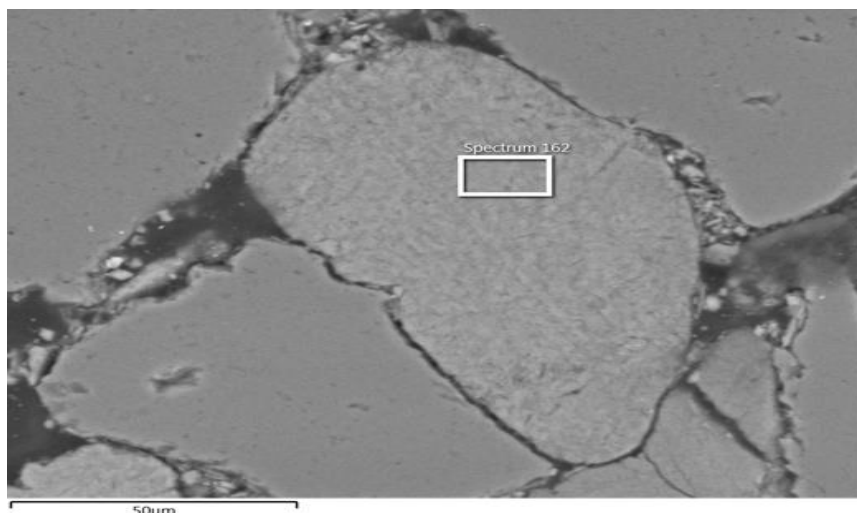
Nii esimese- kui teise etapi leoveest määrati ionkromatograafilisel meetodil põhianioonide ja -kationide sisaldused. Töö teostati Tartu Ülikooli Keemia instituudis, seadmel Metrohm 930 Compact IC Flex 1. Anioonide määramiseks kasutati kolonni Metrosep A Supp 5 – 100/4.0 ja eluente 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub> ja 3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Kationide puhul kasutati kolonni Metrosep C4 – 150/4.0 ja eluente 1.7 mmol/l HNO<sub>3</sub> ja 0.7 mmol/ Dipicolinic acid.

Segudest leostunud raskmetallide määramiseks kasutati induktiiv-sidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodit. Analüüsid viidi läbi Tartu Ülikooli Geoloogia osakannas, seadmel Agilent 8800 QQQ ICP-MS.

## 5. Tulemused

### 5.1 Glaukoniitliivakivi raua, magneesiumi ja kaaliumi faasiline paiknemine

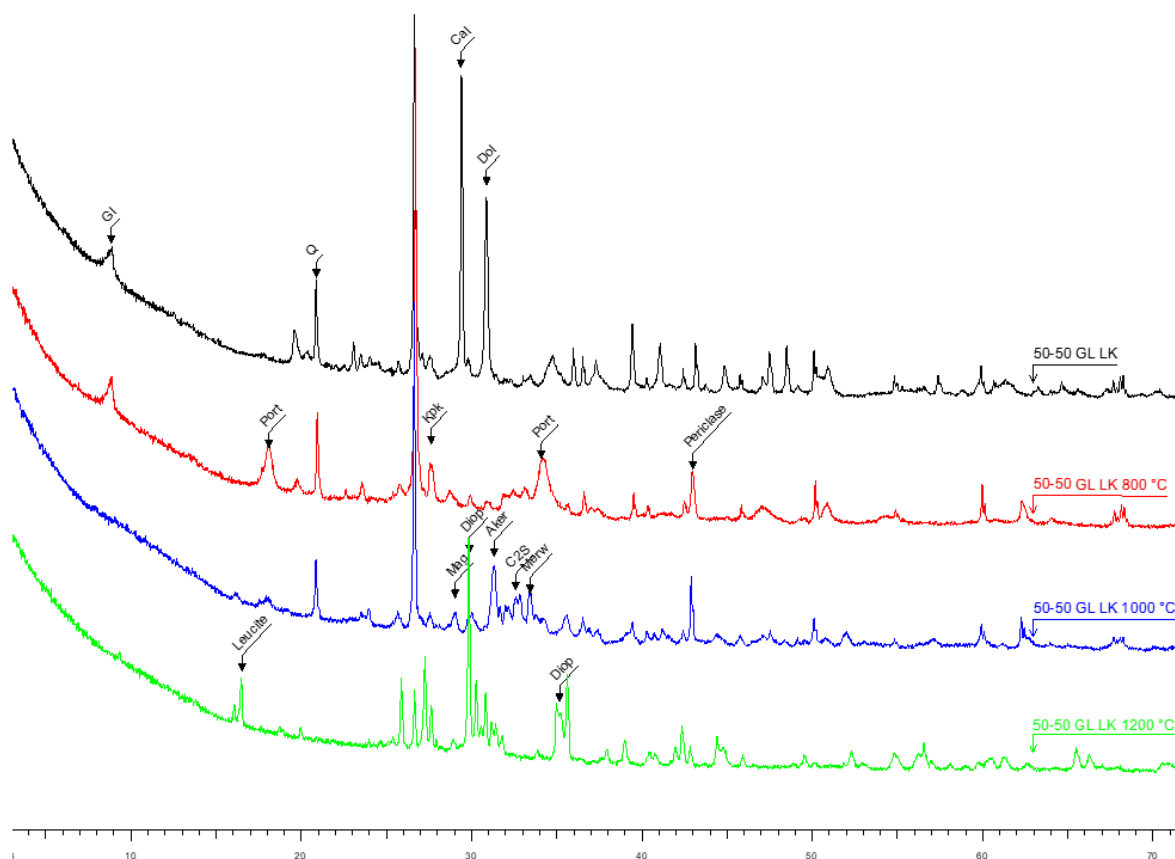
Skaneerivelektronmikroskoopiline analüüs näitas, et glaukoniitliivakivis esinev raud on pigem glaukoniidi struktuuris, kui ka eraldiseisva püriidina. Püriit esineb reeglina hajusalt ja valdav osa rauast on glaukoniidi terades (Joonis 2), mille koostises on Fe sisaldus üldiselt üle 8 wt%.



**Joonis 2.** Glaukoniidi tera Saka paljandis pärit glaukoniitliivakivis (GS). Analüüsitud teras on Fe sisaldus 8,3 wt%, Mg 1,7 wt%, K 5,2 wt% ja Al 4,9 wt%.

### 5.2 Mineraloogiline koostis

Segude mineraalne koostis algsegudes ja peale kaltsineerimist on toodud töö lisas: Tabel 1 ja 2. Algsegudes domineerisid sõltuvalt segude vahekorrast kvarts, K-päevakivi, glaukoniidi tüüpi mineraalid, kaltsiit, dolomiit ja tuhasegudes ka sekundaarsed Ca-silikaadid, anhüdriit, ja lubi/portlandiit. Kaltsineerimisel hakkavad mineraalses koostises toimuma olulised muutused. Oodatult algas karbonaatsete faaside täielik lagunemine 800 °C juures. Lisaks moodustusid glaukoniidi ja lubjakivi (GL+LK) proovides sekundaarsed Ca-Mg mineraalid: merviniit (4,8–6,3 wt%), portlandiit (8,3–12,1 wt%) ja periklaas (6,9–8,3 wt%) (Joonis 3).

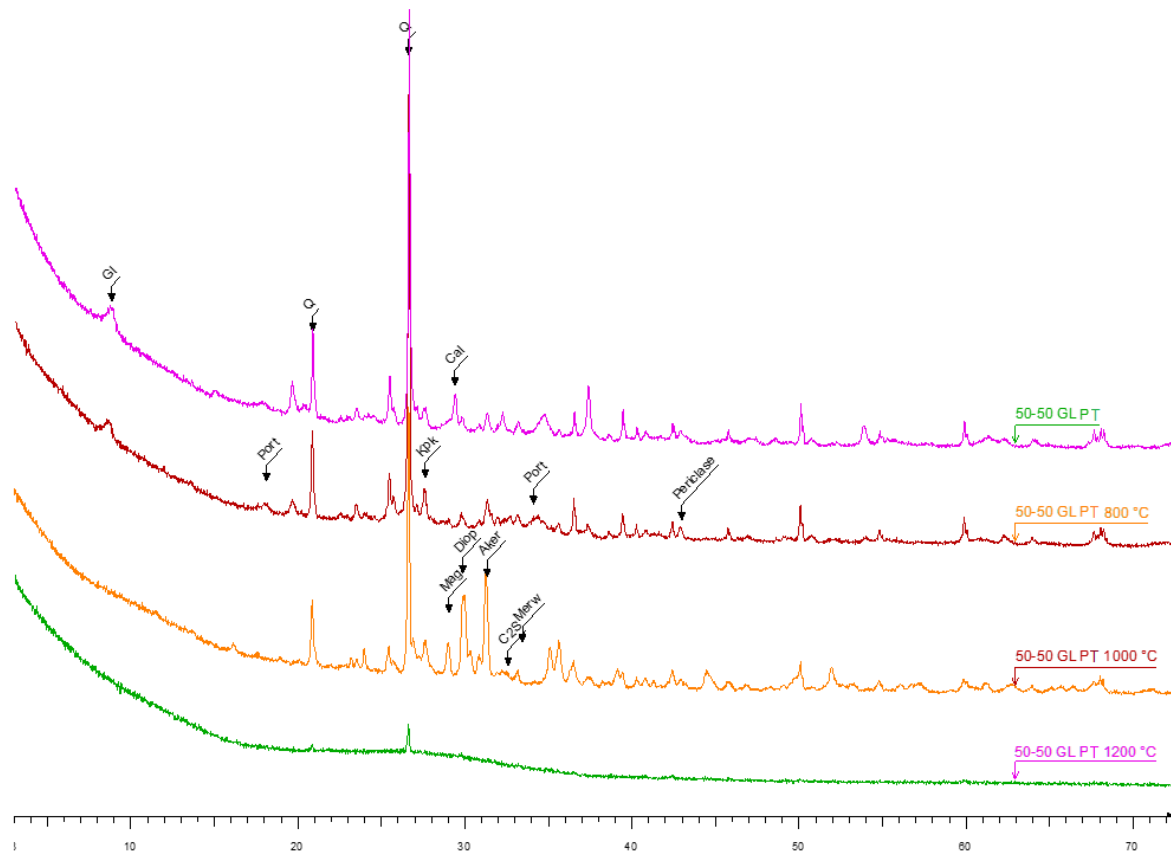


**Joonis 3.** Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid: glaukoniidi ja lubjakivi (GL+LK 50-50) proovide mineraalsete faaside muutused. Algproov, 800°C, 1000°C ja 1200 °C. Joonisel kasutatavad tähised: Gl- Glaukoniit; Q- Kvarts; Dol-Dolomiit Cal- Kaltsiit; Pericla- Periklas, Port- Portlandiit; Kpk- K-päevakivi; Diop-Diopsiid; Aker- Akermaniit; C2S- Beliit; Merw- Merviniit; Leucite- Leutsiit.

Glaukoniidifaas laguneb 1000 °C juures, seda nii dolomiidistunud lubjakivi kui ka põlevkivituhaga valmistatud segudes. Nii lubjakivi kui põlevkivituhaga segudes tekib või suureneb kõrgemal kaltsineerimistemperatuuril tsemendimineraalide osakaal. Oluliselt kasvab akermaniidi sisaldus GL+LK segude puhul (16,1-18,7 wt%), GL+PT segudes toimub sisalduse kasv vähemalt kuni 18,5 wt%-ni. Lisanduvad vollastoniit, GL+LK segudes 2,2–3,3 wt%, GL+PT segudes 11,4–14,0 wt%. Uue mineraalse faasina moodustub diopsiid GL+LK proovidesse kuni 3,9 wt% ja GL+PT proovidesse kuni 22 wt%.

Kvarts ja K-päevakivi lagunevad 1200 °C juures kuumutamisel. Lubjakivisegude puhul suurenevad sel temperatuuril GL+LK (40–60) ja GL+LK (30–70) akermaniidi sisaldused ligi neli korda. Diopsiidi sisaldused tõusevad kõigi GL+LK segude puhul, enim GL+LK 50–50 puhul 57,5 wt%. Lisaks tekib uus kaaliumit sisaldav mineraal leutsiit (9,9–20,3 wt%), mille teke võiks toimuda just kvartsi ja K-päevakivi arvelt.

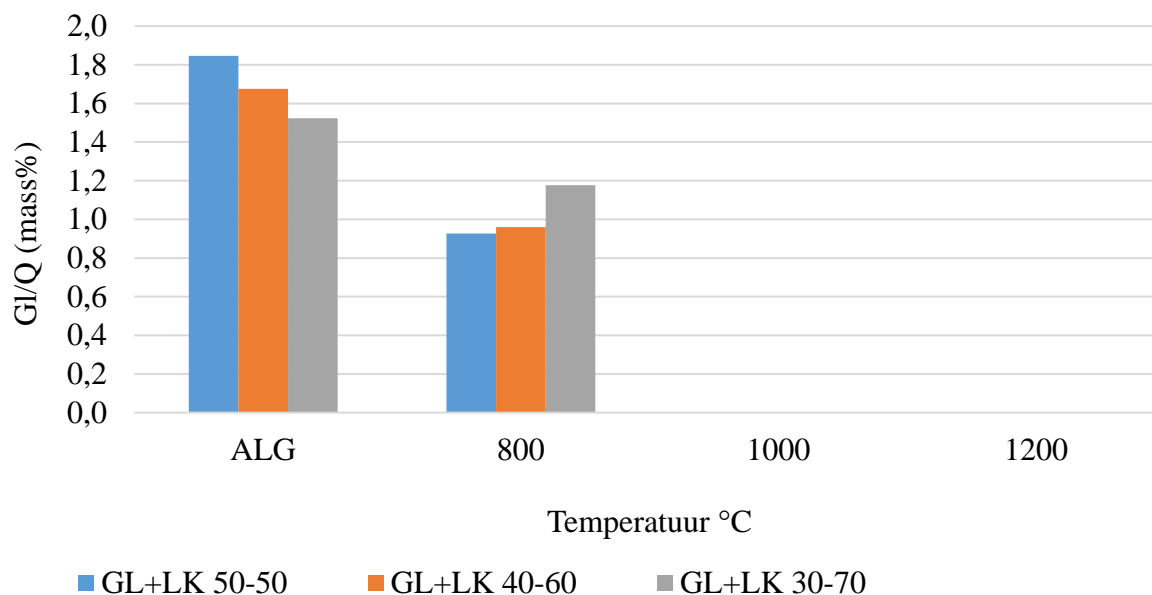
Röntgenamorfne klaasifaas ilmub difraktogrammidel märgatava nn difuusse maksimumina 27–28 °2Theta vahemikus kaltsineerimisel 1000 °C juures ning põlevkivituha segudes toimub täielik klaasistumine st praktiliselt kogu proovimass (v.a väikesed kvartsi maksimumid) on asendunud röntgenamorfse faasiga kaltsineerimisel 1200 °C juures (Joonis 4). Ka makroskoopiliselt asendus sellel temperatuuril pulberjas segu rohekas-halli klaasja massiga.



**Joonis 4.** Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid: glaukoniidi ja põlevkivituha (GL+PT 50–50) proovide mineraalsete faaside muutused. Algproov, 800 °C, 1000 °C ja 1200 °C.

Glaukoniidi ja lubjakivi, GL-LK 30–70 algproovis oli dolomiidi ja kaltsiidi sisaldus 52,6 wt%, kuid pärast 3 tundi 800 °C juures kuumutamist oli nende kristalliliste ühendite osakaal langenud vaid 2,2 wt%. Sama tendents on täheldatav ka GL-LK 40–60 ja GL-LK 50–50 segude puhul, kus vastavate mineraalide osakaal langeb 1,4 ja 1,2 massiprotsendile. 1000 °C ja 1200 °C kuumutades kaob nende mineraalide osakaal täielikult. Glaukoniidi puhul hakkab sisaldus vähenema 800 °C juures. Võrreldes glaukoniidi sisaldust GL-LK 30–70 algproovis ja pärast 800 °C juures kuumutamist siis antud savimineraali oleks just kui juurde tekkinud (suurenemine 1,2 korda). Kasvu on põhjustanud massikadu karbonaatide lagunemisel (eraldub

süsihappegaas), lisaks on sellel proovil algselt suurim karbonaatide osakaal. Mass-tasakaalu hindamiseks kasutati glaukoniidi ja kvartsi (antud temperatuuril stabiilne faas) omavahelist suhet (Joonis 5).



**Joonis 5.** Glaukoniidi (Gl) ja kvartsi (Q) suhe lubjakivi proovides.

Segudes lubjakiviga ei esine algproovis portlandiiti ja periklaasi, põlevkivituhaga proovidel on vastavalt sisaldused 2–3% ja 5,7%. Dolomiidistunud lubjakiviga segudes moodustuvad lubi/portlandiit ja periklaas termotöötuse käigus 800 °C juures laguneva kaltsiidi ja dolomiidi arvelt. Lähtuvalt sellest on portlandiidi ja periklaasi sisalduse kasv GL+PT proovides võrreldes GL+LK proovidega väiksem. Kõrgematel temperatuuridel kaltsineerides nende osakaal väheneb ja 1200 °C juures kaob peaaegu täielikult. Kaltsineerimisel 1000 °C juures laguneva glaukoniidi arvelt tekivad sellel temperatuuril nii lubjakivi kui põlevkivituha proovidesse sekundaarsed Ca ja Ca-Mg silikaadid diopsiid ja vollastoniit, aga ka C2S. GL+LK proovidesse tekib seevastu akermaniidi mineraalne faas, GL+PT proovides esineb antud mineraal juba enne kuumutamist (st esineb juba põlevkivituha koostises), aga 1000 °C juures kuumutades suureneb selle sisaldus võrreldes 800 °C juures kaltsineeritud segudega ligi 7 korda. Lisaks tekib lubjakiviproovidesse bredigiiti, mis algselt põlevkivituhas ei esine. Uus 1200 °C juures kaltsineeritud GL+LK segudes tekkinud mineraal on leutsiit, mille sisaldus suureneb koos algsegu glaukoniidi sisaldusega. Leutsiit on K-silikaat ning selle moodustumine näitab, et glaukoniidist vabanevat kaaliumit ei seota mitte klaasifaasi vaid K hakkab moodustama iseseisvat mineraalset faasi. Kuigi leutsiit on murenemisel ebastabiilne faas, on selle lahustuvus võrreldes klaasifaasiga oluliselt madalam ning leutsiidi moodustumine hakkab põhimõtteliselt



pärssima K-leostuvumist. Lisaks suurenevad juba eelnevalt mainitud akermaniidi ja diopsiidi sisaldused võrreldes 1000 °C juures kaltsineeritud GL+LK proovidega ligikaudu 3,7 korda. Samas GL+PT segudes kaovad 1200 °C juures kristallilised mineraalsed faasid ja materjal asendub klaasja massiga.

### 5.3 Keemiline koostis

Segude keemiline koostis pärast kuumutuskatseid on toodud välja töö lisas: Tabel 3 ja 4. Nii lubjakivi kui põlevkivituha proovide puhul oli K<sub>2</sub>O osakaalu varieeruvus segude lõikes erinevatel temperatuuride kaltsineeritud segudes suhteliselt väike, GL+LK segude puhul 3,84–4,90 wt% ja GL+PT segude puhul 4,27–5,42 wt% (Tabel 4).

**Tabel 4.** Röntgenfluoresents- spektomeetria (XRF) tulemused GL+LK ja GL+PT segude K<sub>2</sub>O osakaal pärast 800 °C, 1000 °C ja 1200 °C juures kuumutamist (wt%).

| Temperatuur ja sisaldus | GL-LK | GL-PT |
|-------------------------|-------|-------|
| 800 °C 30–70            | 4,47  | 4,27  |
| 800 °C 40–60            | 3,84  | 4,50  |
| 800 °C 50–50            | 4,13  | 5,28  |
| 1000 °C 30–70           | 4,24  | 4,49  |
| 1000 °C 40–60           | 4,19  | 4,66  |
| 1000 °C 50–50           | 4,49  | 5,27  |
| 1200 °C 30–70           | 3,98  | 4,60  |
| 1200 °C 40–60           | 4,28  | 4,51  |
| 1200 °C 50–50           | 4,90  | 5,42  |

Samuti varieeruvad Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldused GL+LK segude puhul v 3,84 wt% ja 4,90 wt% piires, ning GL+PT segude puhul 4,27–5,42 wt% (lisas: Tabel 3 ja 4).

GL+LK segude puhul oli pärast 1000 °C ja 1200 °C juures kaltsineerimist suurimad MgO sisaldused võrdelises seoses lisatud lubjakiviga. Lubjakiviga segud, mida oli kuumutatud 800 °C juures, esines kõrgeim MgO sisaldus 40–60 segu puhul. Suurimad MgO osakaalud GL+LK segudes olid pärast 1200 °C juures kuumutamist. Kolme segu peale keskmiselt 12,52 wt%, nende proovide vahel esines varieeruvust 2,38 wt%. Madalam, 1000 °C juures kuumutatud

proovide puhul, vähenes MgO sisaldus keskmiselt võrreldes 1200 °C proovidega 1,32 võrra. Segudes, mis kaltsineeriti 800 °C juures, varieerus MgO sisaldus 10,16–12,06 wt%. GL-PT segude puhul oli MgO sisalduste varieeruvus väiksem, samuti osakaal, ulatudes maksimaalselt 1200 °C juures GL-PT 30–70 segu puhul 6,34 wt%-ni. Minimaalne MgO sisaldus oli GL-PT 50–50 proovi puhul, mis oli kuumutatud 800 °C juures 4,89 wt%.

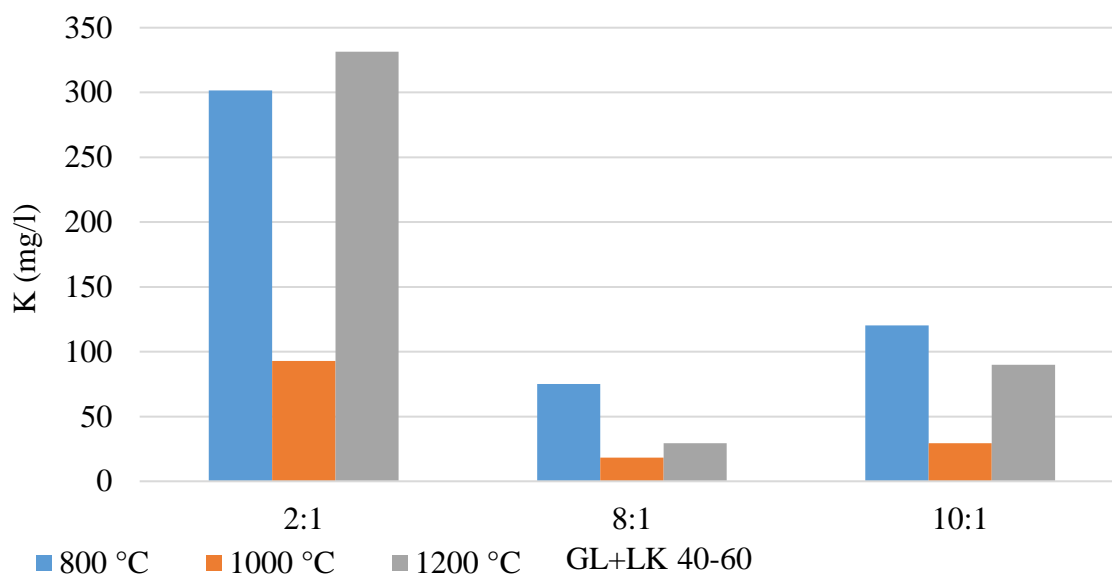
Segude raskmetallide sisaldused on toodud välja töö lisas, Tabel 3 ja 4. Raskmetallide piirsisaldusi reguleeritakse Eesti Vabariigis Keskkonnaministeeriumi poolt kehtestatud „Kemikaaliseaduse“ § 12 alusel (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, seisuga 21.05.18). Raskmetallidest kõrgeima sisaldusega on kroom, tsink arseen ja plii (lisas: Tabel 3 ja 4). Vastavate elementide sisaldused jäid igas proovis alla elutsoonis kehtestatud pinnase piirarvu normi (Pb, Cr – 300 ppm; As – 30 ppm; Zn – 500 ppm). Kroomi sihtarv (100 ppm) ületati GL+PT 50–50 proovide puhul, mis olid kuumutatud 800 °C ja 1200 °C juures, vastavalt 102–120 ppm-i. GL+LK 30–70 proovi puhul, mis oli kuumutatud 800 °C juures oli väärtus 101 ppm-i ja GL+LK 50–50 segu, mis oli kuumutatud 1200 °C juures 99 ppm-i. Plii väärtused olid segudes põlevkivituhaga sihtarvu (50ppm) lähedal varieerudes 40 kuni 53 ppm piires. Samas uraani sisaldused varieerusid 1–6 ppm-ni ja tooriumi puhul 10–15ppm-ni.

## 5.4 Leostuskatse

Domineerivad lahustuvad ioonid on kõigis segudes kaalium, kaltsium ja sulfaat. Seejuures on kõigis sünteesitud segudes leostuva kaaliumi kontsentratsioon märgatavalt kõrgem kahe-etapilise leostuskatse esimeses etapis, vedeliku/tahkise suhtega 2:1, mis näitab, et kaalium on seotud kergesti lahustuvasse faasi. Kaheetapilise leostuskatse esimese etapi puhul, vedeliku/tahkise suhtega 2:1, oli välja leostuva kaalium iooni sisalduse hulk märgatavalt suurem, kui teise etapi vedeliku/tahkise 8:1 puhul (elementide arvutuslikud 10:1 leostustulemused on välja toodud lisas: Tabel 5), millest lähtub, et K on seotud kergesti lahustuvasse faasi.

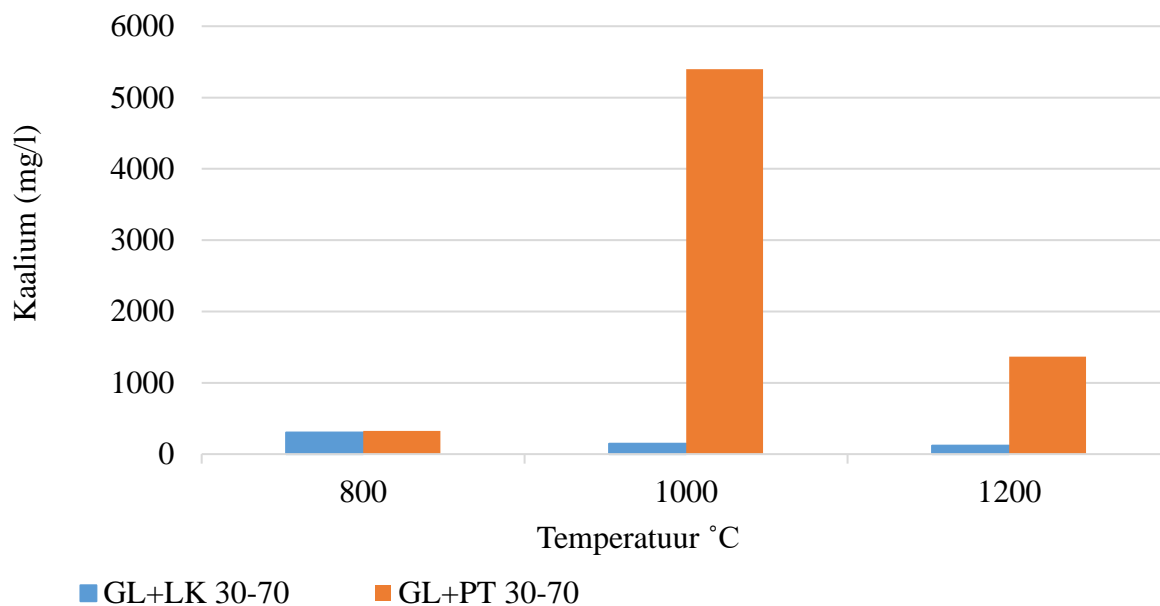
GL+LK segudest leostus 1. etapil kolme erineva segu võrdluses kaaliumit enim 800 °C juures kaltsineeritud segudes, varieerudes 267,9–303,2 mg/l. Kõrgeim sisaldus mõõdeti GL+LK 40–60 proovist, mis kuumutati 1200 °C juures, vastavalt 331,5 mg/l, samas olid teistes segudes samades tingimustes K vabanemine märgatavalt madalam (Joonis 6). Glaukoniitliivakivi-

lubjakivi segudes, mida kaltsineeriti 1000 °C juures leostus kaaliumit välja kõige vähem ning kõrgeim mõõdetud sisaldus oli 145,6 mg/l.



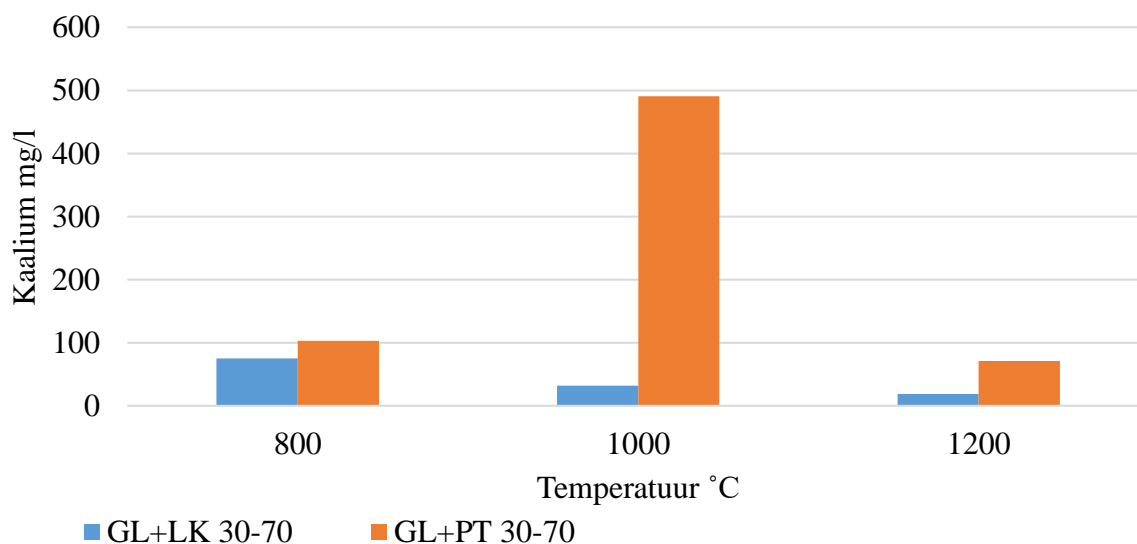
**Joonis 6.** Kaaliumi leostumine temperatuuril 800 °C, 1000 °C ja 1200 °C kaltsineeritud GL+LK 40–60 segudest kaheastmelisel leostumisel vedelik-tahkis suhtel 2:1 ja 8:1. Arvutuslik koguleostumine on leitud suhtele 10:1.

GL+PT segude puhul oli välja leostuva kaaliumi hulk märgatavalt suurem. Segusid, mida kuumutati 800 °C juures leostus esimesel etapil kaaliumit enim GL+PT 40–60 proovist, 361,6 mg/l, samuti olid teiste proovide kaaliumi sisaldused suuremad võrreldes samal temperatuuril kuumutatud GL+LK segudega. Hüppeliselt kasvas välja leostuva kaaliumi kontsentratsioon 1000 °C juures kaltsineeritud segudes, kus saavutati ka maksimaalsed tulemused. Enim leostus kaaliumit GL+PT 30–70 segust, 5398,3 mg/l (Joonis 7), järgnevalt GL+PT 40–60 segust, kus leostus 3487,1 mg/l ja GL+PT 50–50 3477,3 mg/l. Kõrgemal temperatuuril (1200 °C) juures kaltsineeritud segudes, kus juba makroskoopilisel vaatlusel esines selgesti eristatav klaasifaas, väljaleostuva kaaliumi kontsentratsioonid võrreldes 1000 °C juures kuumutatud proovidega, vähenesid. Enim leostus sel temperatuuril kuumutatud proovidest kaaliumit GL+PT 30–70 proovist 1354,4 mg/l, teistest proovidest juba enam kui 3,5 korda vähem.



**Joonis 7.** Esimese leostusetapi erinevatel temperatuuridel väljaleostunud kaalium (mg/l) GL+LK 30–70 ja GL+PT 30-70 segudes.

Teisel leostusetapil suhtes 8:1 leostus kõrgemal, 1000 °C juures kuumutatud proovidest, kaaliumit enim GL+LK 30-70 segust (31,7 mg/l) (Joonis 8) ja 1200 °C puhul GL+LK 40–60 segust 29,4 mg/l. Teisel leostusetapi puhul GL+LK segudest leostus sarnaselt esimesega kaaliumit enim 800 °C juures.

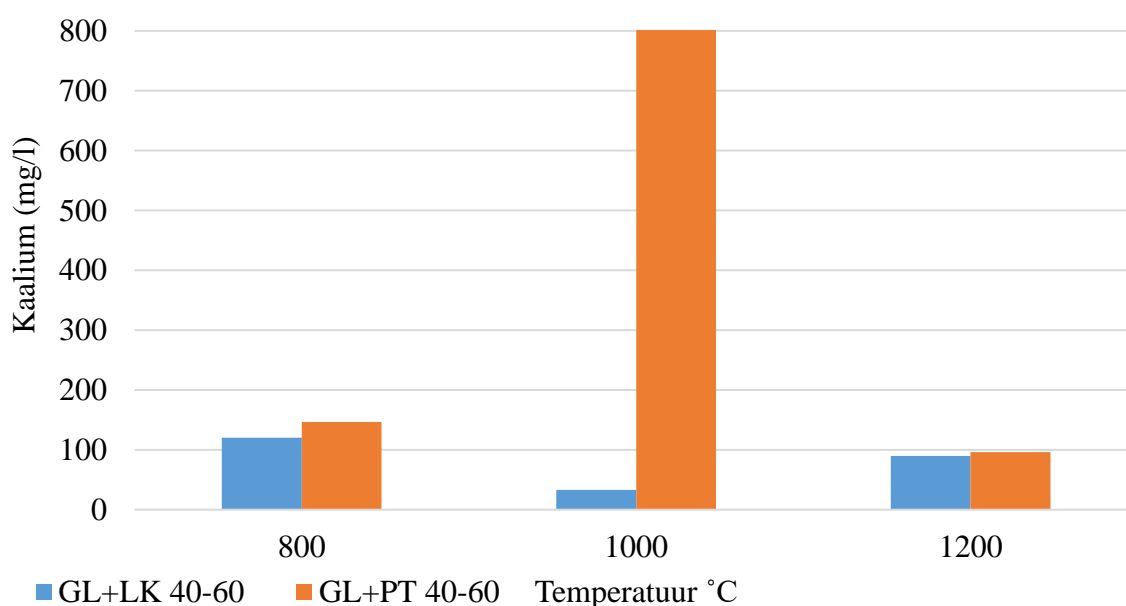


**Joonis 8.** Teise leostusetapi erinevatel temperatuuridel väljaleostunud kaalium (mg/l) GL+LK 30–70 ja GL+PT 30–70 segudes.

GL+PT segude puhul leostus taas enim kaaliumit 1000 °C juures, maksimaalselt GL+PT 30–70 segu puhul 490,7 mg/l (Joonis 8). Enim langes 1200 °C juures leostunud kaaliumi hulk, kui 1. leostusetapil oli GL+PT 30–70 1000 °C ja 1200 °C juures väljaleostunud kaaliumi vahe ligi nelja kordne, siis 2. leostusetapil oli vahe seitsme kordne.

Koguleostumise arvutamisel (2:1 ja 8:1 põhjal) saadud 10:1 tulemused kinnitasid, et GK+LK segudest leostub enim kaaliumit 800 °C juures kuumutatud segudest. GL+LK 40–60 proovis leostus 800 °C juures kaaliumit 116,8 mg/l, 1000 °C juures 108,2 mg/l ja 1200 °C 85,9 mg/l (Joonis 9).

Põlevkivituhaga segude puhul oli 1000 °C juures kuumutatud proovide 10:1 arvutuslik kaaliumi väljaleostumine 944,7–1472,2 mg/l, suurim väärtus 30:70 sisalduse puhul. 800 °C juures olid väärtused tunduvalt väiksemad küünides maksimaalselt 147,05 mg/l ja 1200 °C juures 329,63 mg/l.

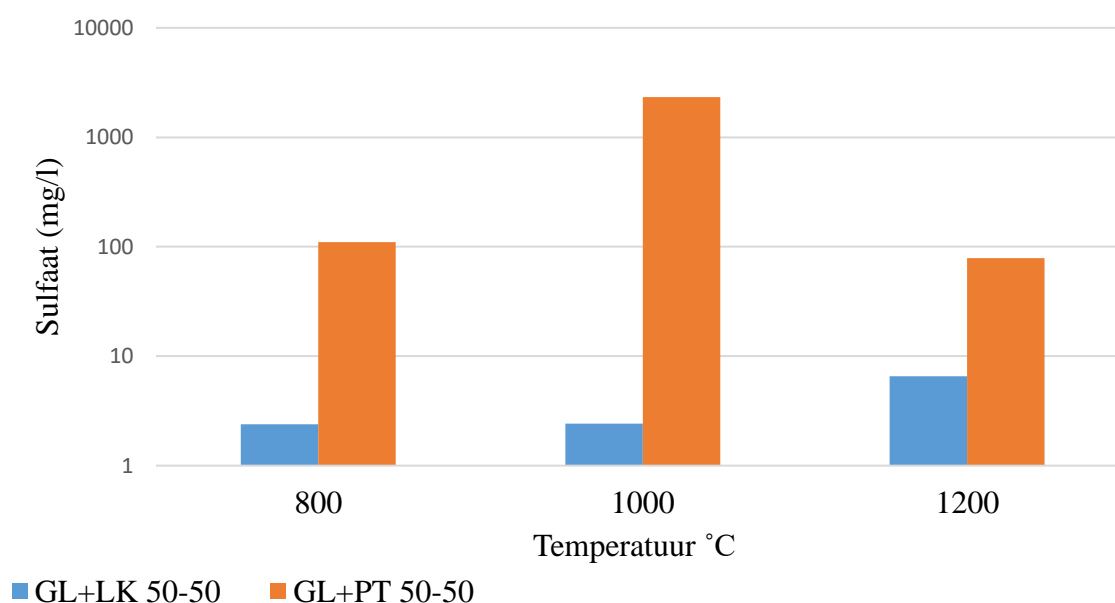


**Joonis 9.** GL+LK 40–60 ja GL+PT 40–60 proovidest erinevatel temperatuuridel välja leostuva kaaliumi sisaldused 10:1 sisalduse puhul (mg/l).

Proovidest määratud anioonidest leostus sulfaate enim GL+PT proovide puhul. GL+LK proovides jäid sulfaatide sisaldused 1. ja 2. leostusetapil 800 °C ja 1000 °C juures kuumutatud proovide puhul alla 3,3 mg/l, samas kui arvutatud 10:1 sisalduse puhul oli maksimaalne

tulemus 2,9 mg/l. GL+LK proovides, mis olid kuumutatud 1200 °C juures, tõusis sulfaadi sisaldus märgatavalt. Arvutuslikult saadud 10:1 sisalduse puhul oli minimaalne sulfaadi sisaldus sel temperatuuril GL+LK 50-50 segu puhul 6,5 wt% (Joonis 10).

Esimesel leostusetapil oli GL+LK 40-60 segus pärast 1200 °C juures kaltsineerimist sulfaadi sisaldus leovees 1060,7 mg/l. Arvutuslikult oli 10:1 suhtel maksimaalne sisaldus sellel temperatuuril GL+LK 40–60 proovi puhul 278,6 mg/l ja GL+LK 30–70 45,7 mg/l. GL+PT proovides oli maksimaalne sulfaadi leostumine samades proovides 1000 °C juures, kus leostus ka enim kaaliumit. Esimesel etapil leostus kaaliumit enim GL+PT 30-70 proovist, kus vastav näitaja oli 7620,9 mg/l, 8:1 vahekorral oli vastav näitaja 1783,2 mg/l ja arvutatud 10:1 suhtel 2950,8 mg/l. Igal 1000 °C juures kuumutatud GL+PT proovil oli arutuslikult 10:1 leostuva sulfaadi sisaldus üle 2190 mg/l. Segud, mis olid kuumutatud 800 °C juures oli vastav arvutatud leostuva kaaliumi varieeruvus 110–302,6 mg/l ja 1000°C puhul 78,8–801,5 mg/l.



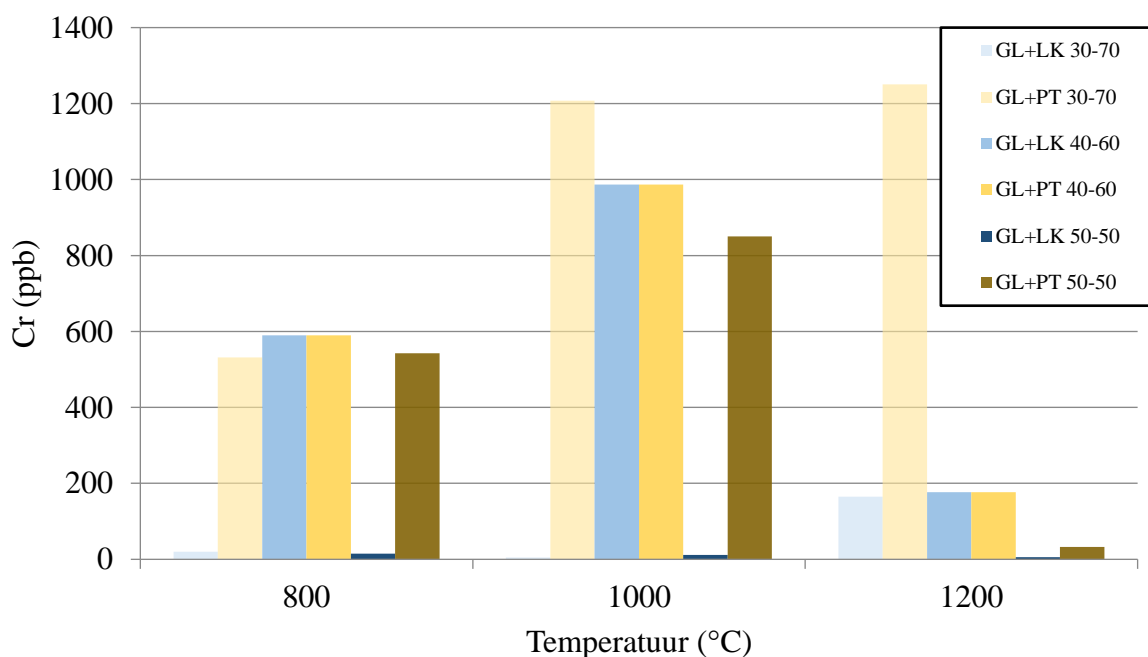
**Joonis 10.** GL+LK 50-50 ja GL+PT 50-50 proovidest erinevatel temperatuuridel välja leostuva sulfaadi väärtused (mg/l) logaritmilisel skaalal 10:1 sisalduse puhul.

ICP-MS analüüs tuvastas leostuvees sisaldusega 10:1 (v/t) järgmiste raskmetallide kõrgemad sisaldused: arseen (As 1,75–6,63 ppb), koobalt (Co 0,12–5,54 ppb), kroom (Cr 4,94–1207,36 ppb), mangaan (Mn 1,36–6,33 ppb), nikkel (Ni 0,50–2,64 ppb), plii (Pb 0,42–30,62 ppb), tsink (Zn 8,75–106,27 ppb) ja vask (Cu 6,45–22,83 ppb) (lisa: Tabel 6 ja 7).

Vastavatest elementidest olid suurimad sisaldused leostunud proovidest kroomil. GL+PT segudes oli elemendi leostumishulk oluliselt suurem kui GL+LK segude puhul.

Leostumiskineetika oli sarnane eelnevatele tulemustele, kus 1. leostusetapil oli väljaleostuva ainehulk oluliselt suurem. Maksimaalne tulemus küündis GL+PT segudes 1. leostusetapil 4954 ppb-ni, 2. leostusetapil aga 526 ppb-ni (lisa: Tabel 7). GL+LK segude puhul oli kroomi leostumisel saadud maksimaalsed tulemused vastavalt 1.leostusetapil 666 ppb ja 2. leostusetapil 42 ppb (lisa: Tabel 6). Märkimisväärselt madalad kroomi sisaldused olid GL+PT 50-50 segude puhul nii 1. kui 2. leostusetapil, mis olid kuumutatud 1200 °C juures, kus saadud tulemused olid 16 ppb ja 12 ppb (lisa: Tabel 7).

Arvutuslikult saadud 10:1 sisalduste puhul olid 1200 °C juures väljaleostunud kroomi väärtused vähenenud GL+PT 50-50, GL+PT 40-60 ja GL+LK 50-50 segudes võrreldes madalamatel temperatuuridel sama koostisega kuumutatud proovides. Ülejäänud segudes oli väljaleostuva kroomi hulk sel temperatuuril suurim. Kõigis põlevkivituhaga segudes suurenes leostunud kroomi osakaal 1000 °C juures võrreldes 800 °C-ga sama sisaldusega kuumutatud segudes (Joonis 11).



**Joonis 11.** Kroomi väljaleostumise dünaamika vedeliku/tahkise sisaldusega 10:1 GL+LK ja GL+PT segudes.

## 6. Arutelu

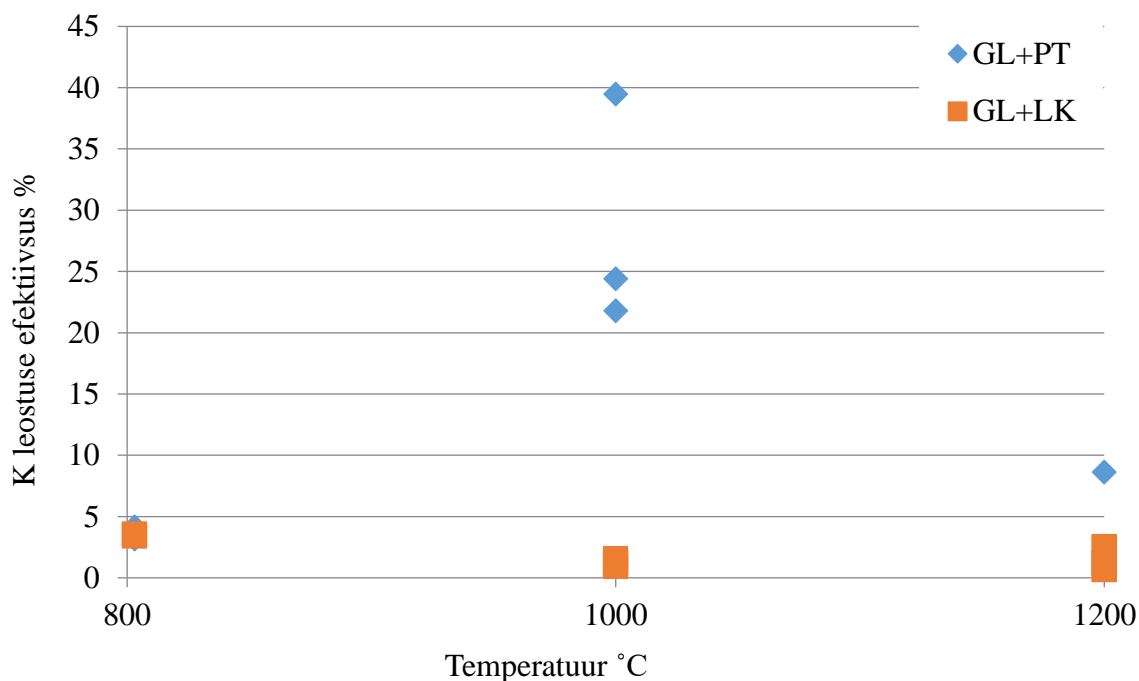
Glaukoniitliivakivist, milles töö käigus valmistati segusid, kas dolomiidistunud lubjakiviga (Kalana karjäär) või põlevkivituhaga (Auvere ekektrijaamast) leostus enim kaaliumit just põlevkivituhaga segude puhul. Maksimaalne tulemus saadi GL+PT segus suurima põlevkivituha osakaaluga 30–70, mis oli kaltsineeritud 1000 °C juures ning mille leovees oli lahustunud K-sisaldus arvutatuna suhtele 10:1 1472,2 mg/l. GL+LK segudes saavutati maksimaalne summeeritud kaaliumi väljaleostumine 800 °C juures kaltsineeritud segudes glaukoniit – lubjakivi vahekorraga 30–70, K-sisaldusega 143,2 mg/l. Verde Potash'i välja töötatud patendi kohaselt (WO 2014 /087118 A1) on optimaalseim temperatuur keemilise reaktsiooni teel lahustuva kaaliumi saamiseks 1200–1300 °C. Antud töös kasutatud materjalide puhul saadud tulemustest lähtuvalt saab kasutada oluliselt madalamaid temperatuure. Tõhusaim tulemus GL+LK segude puhul saavutati juba 800 °C ja GL+PT segude puhul 1000 °C juures. Madalamate temperatuuridega väheneb ka energiakulu ja võimalike gaasiliste emissioonide osakaal.

Väljaleostunud kaaliumi, segude koostise ja töötlustemperatuuri vahel GL+LK segudes selgeid seoseid ei tekkinud. Glaukoniidi ja lubjakivi proovides esinesid kaaliumi leostusmaksimumid 30–70, 40–60 ja 50–50 GL+LK vahekorraga erinevatel temperatuuridel. Põlevkivituhaga proovides oli pärast kõigil temperatuuridel kuumutamist märgata kaaliumi suuremat väljaleostumist proovides, kus oli suurem põlevkivituha osakaal (GL+PT 30-70).

Võrreldes proovides esinenud kaaliumi sisaldust (mg/g) lahusesse leostunud kaaliumi kogusega (mg/g), olid GL+PT proovides suurimad efektiivsused sarnaselt väljaleostunud kaaliumi hulga 1000 °C juures. Maksimaalne efektiivsus saavutati GL+PT 30–70 segu puhul, kus algselt olnud 37,73 mg/g kaaliumist leostus lahusesse 14,72 mg/g kaaliumit (Joonis 11). Ülejäänud temperatuuridel oli efektiivsus oluliselt madalam. GL+LK segude puhul oli saavutatud maksimaalne efektiivsus sarnaselt suurima väljaleostumisega, 800 °C juures. Parim saavutatud efektiivsus oli GL+LK 30–70 segus vastavalt 3,55% (Joonis 12). Potash Verde poolt läbiviidud leostuskatsetes oli lahustuva kaaliumi sisaldused segudes (verdete+lubjakivi) 3,24–5,7% ning saavutati leostuse efektiivsused 56–83% (Verde Potash patent – WO 2014/087118A1). Vastavad tulemused olid antud töös saavutatud leostuse efektiivsustest märkimisväärselt kõrgemad (Joonis 12). Potash Verde puhul toimus leostuskatse vedeliku tahkise suhtega 1:100, kestusega 30 minutit ja kaaliumi leostumine toimus sidrunhappe



lahusesse. Käesoleva töö kaaliumi välja leostumise katses kasutati Milli-Q vett ning seega võib saadud tulemusi lugeda konservatiivseks leostusefektiivsuseks.



**Joonis 12.** Kaaliumi leostumise efektiivsus (%) kogukivimi kaaliumist põlevkivituhaga (GL+PT) ja lubjakiviga (GL+LK) proovides.

Auvere elektrijaamast pärit põlevkivituha algne  $K_2O$  sisaldus on keskmiselt 2–4 wt% (Pokk, 2017) ning kuigi põlevkivituha algne K-sisaldus annab segude K-sisaldusele täiendavat efekti, on tõenäolisemaks põhjuseks GL+PT segude oluliselt suurema K-leostumiseefektiivsuse tagamisel asjaolu, et põlevkivituhk sisaldab sekundaarseid Ca-silikaate nagu beliit (5,9 wt%), merviniit (4,6 wt%), akermaniit (4,8 wt%) ja vollastoniit (0,8 wt%) ja ka põlevkivi varasemal kuumutamisel tuhas tekkinud klaasifaase, mida glaukoniidiga koospõletamisel kaaliumi sidumisel võidakse ära kasutada. Glaukoniit laguneb 1000 °C juures nii GL+LK kui GL+PT segudes. Antud segude puhul ei tuvastatud pärast sel temperatuuril kuumutamist mõnda kaaliumi sisaldavat uut mineraalset faasi, mis võiks tähendada, et enamus kaaliumist liikus klaasjatesse massidesse, mis hakkavad moodustuma just labiilsemate savimineraalide lagunemisel. GL+PT segude puhul on sellel temperatuuril kaaliumi väljaleostumine 10:1 suhtes ligikaudu 9,9 korda suurem võrreldes GL+LK segudega. See viitab GL+PT segude klaasifaasi paremale

lahustumisele, millele lisandub täiendav kaalium põlevkivituha lisamisest võrreldes GL+LK segudega.

Samas kõrgemal temperatuuri (1200 °C) juures kaltsineerides, kui GL+PT segudes kaovad kristallilised faasid peaaegu täielikult (Joonis 4) väheneb ka väljaleostuva kaaliumi hulk märgatavalt. Sama tendents on täheldatav GL+LK segude puhul, mis 1200 °C juures ei kaota küll kõiki kristallilisi faase (Joonis 3), aga väljaleostuva kaaliumi hulk väheneb. Lubjakivisegude juures peab arvestama, et võrreldes 1000 °C juures kaltsineeritud proovidega, kus kaaliumit sisaldavat mineraalset faasi ei esinenud, tekkisid 1200 °C juures kaltsineeritud GL+LK proovidesse kaaliumit sisaldav silikaatne mineraal leutsiit ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), mille lahustuvus on madalam võrreldes klaasi faasiga ning seega vähenes ka K-lahustuvus. Põlevkivituhaga segude madalam K-lahustuvus kõrgeimal temperatuuril kaltsineeritud segudest võib tähendada, et täielikult klaasistunud massis haarati kogu saadav K amorfssesse klaasjasse materjali, samas kui 1000 °C juures võis K jääda suures osas kerglahustuvatesse K vormidesse (K-sulfaat), mis kontrollivad kaaliumi kiiremat lahustumist.

Koos kaaliumi leostumisega vabanes GL+PT segudest suurel hulgal sulfaate. Temperatuuril 1000 °C kuumutatud GL+PT proovidest leostus 10:1 suhte järgi 2322,4–2950,8 mg/l sulfaati, mis on märkimisväärselt kõrgem sulfaatide vabanemine võrreldes 800 °C ja 1200 °C juures kaltsineeritud proovidest, kus lahustunud sulfaatide sisaldused jäid 10:1 suhte korral 78,8–801,5 mg/l piiresse. Erinevalt lubjakivide segudest ulatuvad põlevkivituhaga sünteesitud materjalides sulfaadi kontsentratsioonid leovees oluliselt kõrgemaks. Kõrgemad lahustunud sulfaadi sisaldused registreeriti segudes, kus olid ka kõige kõrgemad K kontsentratsioonid, mis veelkord viitab, et K on segudes põlevkivituhaga sidustunud peamiselt hea lahustuvusega sulfaatsete faasidega. Põlevkivituhas esineb sulfaat mineraal anhüdriidi kujul ( $\text{CaSO}_4$ ), mis on ka leostuva sulfaadi allikaks. GL+PT segudes, mis on kuumutatud 800 °C juures on anhüdriidi sisaldused võrreldes algproovidega pigem suuremad 3,3–6,2 wt%. Võrdluses 1000°C juures kuumutatud proovidega, oli väljaleostuva sulfaadi osakaal sel temperatuuril tunduvalt väiksem. Samas on 1000 °C juures anhüdriidi sisaldused langenud 1,2–1,4 wt%, mis viitab, et anhüdriit on hakanud lagunema ja võib oletada, et tekkima on hakanud K-sulfaadi faas. K-sulfaadi faas on kergemini leostuv kui klaasifaasi seotud kaalium, mis domineerib 1200 °C juures kaltsineeritud segudes. Sulfaadisisalduse poolest ületavad enamuse GL+PT proovidest Eestis kehtestatud joogivee piirsisaldust (250 mg/l) «Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid» § 6 alusel (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, seisuga 23.05.18), millest tulenevalt vajavad potentsiaalse K-termoväetise tootmisel põlevkivituhaga sulfaadi sisaldused täpset

monitooringut. Lisaks võib suures koguses sulfaadi redutseerimine sulfiidiks põhjustada muldade hapestumist (Christensen et al., 2000), mida samas leevendab kõigi segude leeliseline reaktsioon.

Leostuvates raskmetallidest on suurimaks probleemiks kroomi käitumine. Kroom, mille valents varieerub ühendites -2 kuni 6-ni on sõltuvalt oksüdatsiooniastmest biotoksiline element (Daulton 2006). Ainult kolmevalentne Cr (III) ja heksavalentne Cr (VI) on maismaal ja vesikeskkonnas stabiilsed (Kotas et al., 2000). Kroomi valents on seotud keskkonna pH-ga ja hapniku sisaldusega ning pH ja hapniku tõus suurendab Cr (VI), mis on mobiilsem kui Cr(III), väljaleostuvust (Wuana, 2011). Kuuevalentset kroomi seostatakse inimeste ja loomade hingamisteede vähi tekitamisega ja on elusorganismidele toksiline (Costa, 1997). Eestis kehtestatud kroomi sisalduse piirarv elutsooni pinnases on 300 mg/kg ja põhjavees 200 µg/l «Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid» § 4 alusel (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>, 25.05.18). Põlevkivituhaga segudest 10:1 sisalduste puhul ei olnud küll väljaleostuva kroomi sisaldused ligilähedased pinnasele kehtestatud piirarvudele, aga põhjaveele kehtestatud piirarv ületati mitme segu puhul (lisa: Tabel 6.). Põldude väetamisel aastate lõikes võib kroomi sisaldus pinnases akumulereuvalt suurened ja tekitada potentnisaalset keskkonnareostust ning küsimus vajab täiendavaid uuringuid.

## Kokkuvõte

Käesoleva töö raames uuriti Eesti glaukoniitliivakivi sobivust K-termoväetise tootmiseks Verde Potash välja töötatud tehnoloogiaga. Verde Potash kasutab K-termoväetise tootmiseks Neoproterosoikumi vanusega glaukoniitsavi (*verdete*), mida kaltsineeritakse koos lubjakiviga. Kaltsineerimisel moodustavad CaO või MgO, mis reageerivad glaukoniidi mineraali silikaatse osaga ning reaktsiooni käigus tekivad stabiilsed Ca- ja Mg silikaadid, samas kui kaalium seotaks klaasifaasi ja muutub samal ajal vees lahustuvaks.

Ordoviitsiumi Leetse kihistu glaukoniitliivakivi on võrreldes *verdete* glaukoniitsaviga sarnase K-sisalduse, kuid kõrgema Fe ja Mg sisaldusega, mis mõjuvad pärssivalt kaaliumit sisaldava kasuliku klaasifaasi tekkimisele. Seda täheldati Eesti glaukoniitliivakivi kaltsineerimisel dolomiidistunud lubjakiviga, kus klaasistumine toimus vaid osaliselt temperatuuridel 1200 °C. Samas alternatiivse Ca allikana kasutatud põlevkivituhaga algas segudes klaasistumine juba 1000 °C juures ning oli enamustes segudes täielik 1200 °C juures.

Leostuskatsed näitasid, et kaaliumit leostus enim glaukoniitliivakivi ja põlevkivituhaga segudes, kus kõrgeim leostuvus 10:1 vedelik-tahkis suhtes saavutati glaukoniit-põlevkivituhk segudes vahekorraga 30–70, mida oli kaltsineeritud 1000 °C juures, kus mõõdeti lahustunud K-sisalduseks 1472 mg/l. Parimas glaukoniitliivakivi ja lubjakivisegus oli vastav näitaja 143,2 mg/l, segus glaukoniidi ja lubjakivi sisaldusega 50–50.

Uurimustöö tulemused näitavad Eesti glaukoniitliivakivi potentsiaali K-termoväetise tootmiseks segudes põlevkivituhaga, millega toimub klaasistumine vähemalt 100–200 °C madalamal temperatuuril (1000–1200 °C) ning mille K leostumiseefektiivus oli 24-tunnises katses kuni 40%. Samas kaasneb nendes segudes koos K vabanemisega ka kiire ja intensiivne sulfaatide leostumine ning samuti krooni mobiliseerumine, mille põhjused ja võimalik käitumine vajavad täpsemalt selgitamist edasistes uuringutes.

## **Characterization of Estonian glauconitic sandstone as potential source for potassium thermo-fertilizers**

With the growing population increases the demand for food. Exploitation of agricultural soils has caused deficit of nutrients and macroelements that are necessary for plant growth. For balancing that and to ensure productivity it is necessary to use different types of fertilizers. Besides of nitrogen and phosphorus, soils in many countries suffer from deficiency of potassium.

To alleviate potassium deficiency Brazilian company Verde Potash has a patent where potassium-containing glauconitic clay (*Verdete*) reacts with limestone at high temperatures to form a product containing potassium which become bioavailable for crop growing.

In Estonia the largest glauconite mineral concentrations lay in glauconitic sandstone of Ordovician Leetse formation that has no current use, but in future in connection with possible phosphorite mining plans, needs to be excavated and at the moment dumped as mining waste. Production of K thermofertilisers may be one way how to use this rock purposefully.

In this thesis the composition and properties of Estonian glauconitic sandstone were investigated in order to asses its usability as raw material for K-thermofertilizers. Technology for making potassium fertiliser was that in Verdete Potash patent (WO 2014 /087118 A1) where during the heating process added calcium- and magnesium carbonates form calcium- and magnesium oxide that react with glauconitic silicate components. In the course of the reaction stable Ca- and Mg silicates are formed and potassium moves to glass phase and become soluble in water. In addition to technology developed by Verde Potash also the Estonian oil shale ash as waste of oil shale power plants was tested as alternative Ca source in addition to dolomitized limestone.

From mixtures that were made from glauconitic sandstone and limestone or oil shale ash mineralogical- and chemical composition were studied, and two-step standardized leaching test was performed to study the leaching properties of the synthesised materials.

In the mixtures that were made from glauconitic sandstone and oil shale ash showed better results in leached potassium compared to that leached from glauconitic sandstone and limestone mixtures. The highest potassium concentration was reached in mixtures with oil shale ash already after heating at 1000°C with K release efficiency of 40% in first 24 hours.

However, in glauconitic sandstone and oil shale ash mixtures the K leaching was accompanied with significant quantities of sulfates and chromium.

The results of this work showed potential for production of potassium fertiliser from Estonian glauconitic sandstones in mixtures with oil shale ash, but the nature and mechanisms controlling the leaching of sulfates and chromium along with potassium needs further assessment.

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada Marian Külaviirt, Päärn Paistet ja Jaan Aruvälja.

## **Kasutatud kirjandus**

- Amorosi, A. 1995. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *Journal of Sedimentary Research*. B65, 419–425.
- Amundson, R., Berhe, A.A., Hopmans, J.W., Olson, C.A., Sztein, E., Sparks, D.L. 2015. Soil and human security in the 21st century. *Science*, Vol. 348.
- Baldermann, A., Grathoff, G.H., Nickel, C. 2012. Micromilieu-controlled glauconization in fecal pellets at Oker (Central Germany). *Clay minerals*, Vol.47, 513-538.
- Bauder, J.W. 2001. Interpretation of chemical analysis of irrigation water and water considered for land spreading. Personal communication. Montana State University, Bozeman, Montana.
- Berman, M.J., Arrigo, K.R., Matson, P.A. 2005. Agricultural runoff fuels large phytoplankton blooms in vulnerable areas of the ocean. *Nature*, Vol 434, 211-214.
- Bitjukova, L., Mõtlep, R., Kirsimäe K. 2010. Composition of oil shales from pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler in Narva thermal power plants, Estonia. *Oil Shale*, Vol 27, 339-353.
- Costa, M. 1997. Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Nelson Institute of Environmental Medicine*. Vol.5, 431-431.
- CSN EN 12457-3. 2002. Characterisation of waste- Leaching. *European Standards*. Category: 838005.
- Daulton, T.L., Little, B.J. 2006. Determination of chromium valence over range Cr(0)-Cr(VI) by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* Vol.106, 561-573.
- Glenn, C.R., Arthur, M.A. 1990. Anatomy and origin of a Cretaceous phosphorite-greens and giant, Egypt. *Sedimentology*. 37, 123–154.
- Gowariker, V., Krishnamurthy, V.N., Sudha, G., Manik, D., Paranjape, K., Borlaug, N. 2009. *The Fertilizer Encyclopedia*. John Wiley & Sons.



Heffer, P., Prud'homme, M. 2013. International Fertilizer Industry Association. Fertilizer Outlook 2013–2017. 81st IFA Annual Conference Chicago

Hopkins, W.G., Huner, N.P.A. 2009. Introduction to Plant Physiology 4th edition. 69-70.

Huggett, J. M. 2005. Entry on Glauconites. Encyclopedia of Geology Vol.3, 542-548.

Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K. 2008. Hydrated calcareous oilshale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. Water Research, Vol.42, 1315–1323.

Kattai, V., Saadre, T., Savitski, L. 2000. Eesti Põlevkivi. Eesti Geoloogiakeskus, 58, 69-70, 72-73.

Kotas, J., Stasicka, Z. 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental Pollution. Vol.107, 263-283.

Ladeira, P.L.G. 2012. Potash product, method and apparatus. WO2014087118A1.

Martins, V., Silva, D.R.G., Marchi, G., Leite, M.C.A., Martins, É.D.S., Gonçalves, A.S.F.,Guilherme, L.R.G. 2015. Effect of alternative multinutrient sources on soil chemicalproperties. Revista Brasileira de Ciencia do Solo, Vol.39, 194–204.

Mazumder, A., Sharma, T., Rao, T. 1993. Extraction of potassium from glauconitic sandstoneby the roast-leach method. International Journal of Mineral Processing, Vol.38, 111-123.

Meidla, T. 1997. Geology and Mineral Resources of Estonia. Estonian Academy Publishers 58-60.

Merchant, R.J. 2012. Glauconite - the future potash for fertilisers in NewZealand. AusIMMBulletin, Vol.2, 78–81.

Mägi, S. 1990. Locality 1:4. Mäekalda road excavation. In Field Meeting Estonia. An excursion Guidebook (Kaljo, D., Nestor, H.). Tallinn, 124-127.

Ots, A. 2004. Põlevkivi põletustehnika. Tallinna raamatutrükikoda, 16-19, 237-238, 264- 269, 272.

Pastarus, J.R., Valgma, I., Adamson, A. 2008. Põlevkivi kasutamise jätkusuutlikkusest. Tallinna Tehnikaülikool, mäeinstituut

Pokk, A. 2017. Eesti Energia uue Auvere elektrijaama elektri tootmises tekkiva tuha koostis ja selle tsementeerumisvõim. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool.

Rao, B.R., Majumder, A.K., Rao, T.C. 1993. Fluoride aided potassium extraction from glauconitic sandstone for liquid fertilizer. *Minerals Engineering*, Vol.6, 405–413.

Raudsepp, R., Räägel, V. 1993. Eesti maapõuerikkusi. Eesti geoloogiakeskus, Tallinn, 1-34.

Raukas, A., Teedumäe, A. 1997 *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers 436.

Rawley, R.K. 1994. Mineralogical investigations on an Indian glauconitic sandstone of Madhya Pradesh state. *Applied Clay Science*, Vol.8, 449–465.

Santos, O.S., Mattiello, E.M., Vergutz, L., Rodolfo, F.C. 2016. Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol. 179, 547-556.

Santos, W.O., Mattiello, E.M., Pacheco, A.A., Vergutz, L., Souza-Filho, L.F.S., Abdala, D.B. 2017. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. *International Journal of Mineral Processing*, Vol.159, 16-21.

Siitam, O.L., Valgma, I. 2014. Põlevkivituha taaskasutamisega seotud õigusaktid. Tallinna Tehnikaülikool, Mäeinsituut.

Silva, A.A.S., Medeiros, M.E., Sampaio, J.A., Garrido, F.M.S. 2012. Verdete from cedro doabaeté as a source of potassium: characterization, thermal treatment and reaction with CaO. *Matéria*, Vol.17, 1061–1073.

Tjernvik, T. 1956. On the Early Ordovician of Sweden. Stratigraphy and fauna. – *Bulletin of The Geological Institution of University of Upsala*. 36, 1-284.

Toledo Piza, P.A., Bertolino, L.C., Silva, A.A.S., Sampaio, J.A., Luz, A.B. 2011. Verdete da regio de Cedro de Abaete (MG) como fonte alternativa para potassio. *Geociencias* Vol. 30, 345-356.

Wuana, R.A., Okieimen, F.E. 2011. Heavy metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*.

Yadav, V., Sharma, T. 1992. Leaching of glauconitic sand stone in acid lixiviants. *Minerals Engineering*, Vol.5, 715–720

## Lisad

**Tabel 1.** Röntgendifarktsioonanalüüsi (XRD) meetodil saadud segude (GL+LK) mineraalne koostis (wt%).

| Segud         | Sisaldus | Kvarts | K-päevakivi | Glaukonit | Kaltsiit | Dolomiit | Apatiit | Hematit | Akermaniit | C2S  | Merviniit | Portlandiit | Lubi | Anhüidrit | Periklaas | Vollastonit | Diopsiid | Bredigiit | Leutsiit |
|---------------|----------|--------|-------------|-----------|----------|----------|---------|---------|------------|------|-----------|-------------|------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------|----------|
| GL+LK ALG     | 50-50    | 16,2   | 15,4        | 29,9      | 17,0     | 16,5     | tr      |         |            |      |           |             |      |           |           |             |          |           |          |
| GL+LK ALG     | 40-60    | 14,2   | 14,6        | 23,8      | 19,2     | 21,5     | 0,5     |         |            |      |           |             |      |           |           |             |          |           |          |
| GL+LK ALG     | 30-70    | 11,1   | 13,6        | 16,9      | 24,3     | 28,3     | tr      |         |            |      |           |             |      |           |           |             |          |           |          |
| GL+LK 800 °C  | 50-50    | 23,2   | 15,2        | 21,5      | 1,2      |          | 3,3     | 0,8     |            | 7,2  | 6,3       | 8,3         | 5,1  |           | 6,9       |             |          |           |          |
| GL+LK 800 °C  | 40-60    | 20,2   | 13,6        | 19,4      | 1,4      |          | 3,4     | 1,0     | tr         | 8,9  | 6,6       | 10,8        | 6,0  |           | 7,7       |             |          |           |          |
| GL+LK 800 °C  | 30-70    | 17,6   | 14,8        | 20,7      | 2,2      |          | 3,6     | 0,7     | tr         | 8,6  | 4,8       | 12,1        | 5,4  |           | 8,3       |             |          |           |          |
| GL+LK 1000 °C | 50-50    | 17,5   | 9,5         |           |          |          | tr      | 3,9     | 18,7       | 16,1 | 7,1       | 5,2         |      |           | 5,0       | 3,3         | 3,9      | 9,7       |          |
| GL+LK 1000 °C | 40-60    | 15,2   | 9,1         |           |          |          | tr      | 2,9     | 17,1       | 21,7 | 5,2       | 6,6         |      |           | 6,4       | 2,9         | 2,9      | 9,8       |          |
| GL+LK 1000 °C | 30-70    | 10,2   | 6,9         |           |          |          | tr      | 1,7     | 16,1       | 29,0 | 4,9       | 8,9         | 1,1  |           | 7,9       | 2,2         | 1,7      | 9,4       |          |
| GL+LK 1200 °C | 50-50    | 2,8    | 1,9         |           |          |          |         | tr      | 4,4        | 3,9  |           |             |      |           | 0,4       | 4,1         | 61,4     |           | 20,3     |
| GL+LK 1200 °C | 40-60    | tr     | 1,4         |           |          |          | tr      |         | 49,5       | 4,8  |           | tr          |      |           | 0,5       | 2,5         | 23,4     |           | 16,7     |
| GL+LK 1200 °C | 30-70    |        | 0,5         |           |          |          | tr      |         | 78,1       | 4,2  |           | 0,7         | tr   |           | 0,9       | 0,4         | 4,8      |           | 9,9      |

**Tabel 2.** Röntgendifarktsioonanalüüsi (XRD) meetodil saadud segude (GL+PT) mineraalne koostis (wt%).

| Segud         | Sisaldus | Kvarts | K-päevakivi | Glaukonit | Kalsiit | Dolomiit | Apatiit | Hematit | Akermaniit | C2S  | Merviniit | Portlandiit | Lubi | Anhüidrit | Periklaas | Vollastonit | Diopsiid | Bredigiit | Leutsiit |
|---------------|----------|--------|-------------|-----------|---------|----------|---------|---------|------------|------|-----------|-------------|------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------|----------|
| GL+PT ALG     | 50-50    | 20,7   | 15,9        | 37,3      | 3,5     |          | 1,2     | 0,6     | 1,8        | 3,7  | 1,5       | 1,1         | 4,2  | 3,4       | 1,8       |             |          |           |          |
| GL+PT ALG     | 40-60    | 21,1   | 16,9        | 33,0      | 5,0     |          | tr      | 0,7     | 2,6        | 4,0  | 1,6       | 1,1         | 4,7  | 3,9       | 2,3       |             |          |           |          |
| GL+PT ALG     | 30-70    | 21,5   | 17,7        | 21,9      | 6,4     |          | tr      | 1,3     | 3,4        | 5,0  | 2,1       | 1,4         | 6,3  | 5,6       | 3,5       |             |          |           |          |
| GL+PT 800 °C  | 50-50    | 28,6   | 19,9        | 23,7      |         |          | 4,5     |         | 2,6        | 5,0  | 3,6       | 2,4         | 0,8  | 3,3       | 2,6       |             |          |           |          |
| GL+PT 800 °C  | 40-60    | 25,3   | 19,3        | 12,5      | 1,4     |          | 5,0     | 1,8     | 2,7        | 9,5  | 6,8       | 2,4         | 2,3  | 6,0       | 3,9       |             |          |           |          |
| GL+PT 800 °C  | 30-70    | 25,4   | 18,9        | 10,7      | tr      |          | 4,6     | 2,0     | 5,8        | 10,6 | 7,0       | 1,9         | 1,8  | 6,2       | 4,0       |             |          |           |          |
| GL+PT 1000 °C | 50-50    | 17,5   | 16,6        |           |         |          |         | 2,3     | 21,2       | 2,4  | 1,0       |             | 0,7  | 1,4       | 0,9       | 12,4        | 22,2     |           |          |
| GL+PT 1000 °C | 40-60    | 18,2   | 16,4        |           |         |          |         | 3,9     | 23,4       | 2,6  | 1,3       |             | 0,7  | 1,3       | 1,1       | 11,4        | 20,1     |           |          |
| GL+PT 1000 °C | 30-70    | 13,4   | 13,3        |           |         |          |         | 3,4     | 32,3       | 2,3  | 1,3       |             | 0,7  | 1,2       | 1,1       | 14,0        | 17,4     |           |          |
| GL+PT 1200 °C | 50-50    | x      |             |           |         |          |         | 3,0     |            |      |           |             |      |           |           |             |          |           |          |
| GL+PT 1200 °C | 40-60    | x      | x           |           |         |          |         |         | x          |      |           |             |      |           |           | x           | xxx      |           | xx       |
| GL+PT 1200 °C |          | x      | x           |           |         |          |         |         | x          | x?   |           |             |      |           |           | xx          | xxx      |           | xx       |

**Tabel 3.** Röntgenfluoresents- spektomeetria (XRF) analüüsil saadud segude (GL+LK) keemiline koost wt %. Sr-U (ppm).

| Segud         | Sisaldus | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | CaO   | MgO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Sr  | Cr  | Zn | As | Pb | Th | U |
|---------------|----------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----|-----|----|----|----|----|---|
| GL+LK 800 °C  | 50-50    | 31,81            | 6,34                           | 0,4              | 6,7                            | 0,023 | 31,94 | 11,01 | 0,03              | 4,13             | 0,481                         | 1,42            | 169 | 87  | 43 | 9  | 17 | 10 | 2 |
| GL+LK 800 °C  | 40-60    | 27,17            | 5,95                           | 0,385            | 5,89                           | 0,023 | 36,63 | 12,06 | 0,02              | 3,84             | 0,366                         | 1,5             | 193 | 75  | 48 | 7  | 15 | 10 | 3 |
| GL+LK 800 °C  | 30-70    | 35,08            | 6,55                           | 0,408            | 7,53                           | 0,021 | 26,67 | 10,16 | 0,03              | 4,47             | 0,613                         | 1,34            | 176 | 101 | 42 | 9  | 18 | 12 | 4 |
| GL+LK 1000 °C | 50-50    | 34,91            | 6,93                           | 0,439            | 7,49                           | 0,022 | 27,37 | 9,9   | 0,03              | 4,49             | 0,598                         | 1,41            | 182 | 81  | 44 | 10 | 17 | 11 | 3 |
| GL+LK 1000 °C | 40-60    | 32,59            | 6,31                           | 0,426            | 7,01                           | 0,024 | 32,4  | 11,16 | 0,03              | 4,19             | 0,492                         | 1,49            | 196 | 73  | 47 | 7  | 14 | 13 | 3 |
| GL+LK 1000 °C | 30-70    | 29,72            | 5,95                           | 0,392            | 6,3                            | 0,026 | 38,09 | 12,54 | 0,02              | 4,24             | 0,373                         | 1,53            | 199 | 58  | 48 | 6  | 16 | 10 | 4 |
| GL+LK 1200 °C | 50-50    | 36,93            | 7,38                           | 0,456            | 7,84                           | 0,021 | 28,95 | 11,33 | 0,03              | 4,9              | 0,658                         | 0,26            | 176 | 99  | 46 | 10 | 19 | 12 | 3 |
| GL+LK 1200 °C | 40-60    | 35,76            | 6,92                           | 0,432            | 7,03                           | 0,024 | 34,85 | 12,51 | 0,03              | 4,28             | 0,552                         | 0,87            | 175 | 85  | 45 | 8  | 13 | 11 | 2 |
| GL+LK 1200 °C | 30-70    | 29,08            | 6,19                           | 0,4              | 6,49                           | 0,027 | 36,22 | 13,71 | 0,02              | 3,98             | 0,396                         | 0,43            | 183 | 84  | 52 | 6  | 14 | 11 | 1 |

**Tabel 4.** Röntgenfluoresents- spektomeetria (XRF) analüüsil saadud segude (GL+PT) keemiline koostis (wt %) Sr-U (ppm).

| Segud         | Sisaldus | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | CaO   | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | Sr  | Cr  | Zn | As | Pb | Th | U |
|---------------|----------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----|-----|----|----|----|----|---|
| GL+PT 800 °C  | 50-50    | 42,22            | 9,08                           | 0,562            | 8,3                            | 0,032 | 19,35 | 4,89 | 0,07              | 5,28             | 0,725                         | 4,86            | 213 | 102 | 37 | 15 | 40 | 13 | 4 |
| GL+PT 800 °C  | 40-60    | 36,52            | 8,32                           | 0,517            | 6,73                           | 0,046 | 27,02 | 5,96 | 0,07              | 4,5              | 0,409                         | 5,96            | 240 | 81  | 37 | 15 | 54 | 10 | 1 |
| GL+PT 800 °C  | 30-70    | 39,93            | 8,77                           | 0,518            | 6,81                           | 0,043 | 27,06 | 5,95 | 0,07              | 4,27             | 0,428                         | 6,14            | 222 | 78  | 34 | 15 | 49 | 10 | 2 |
| GL+PT 1000 °C | 50-50    | 44,71            | 8,87                           | 0,565            | 8,51                           | 0,032 | 19,86 | 5,02 | 0,07              | 5,27             | 0,694                         | 4,94            | 260 | 88  | 39 | 14 | 38 | 12 | 3 |
| GL+PT 1000 °C | 40-60    | 37,1             | 8,29                           | 0,521            | 7,05                           | 0,047 | 27,46 | 5,93 | 0,07              | 4,66             | 0,411                         | 6,56            | 264 | 91  | 38 | 15 | 40 | 12 | 2 |
| GL+PT 1000 °C | 30-70    | 38,43            | 8,35                           | 0,54             | 6,82                           | 0,047 | 25,99 | 6,08 | 0,07              | 4,49             | 0,407                         | 6,46            | 273 | 78  | 40 | 14 | 42 | 13 | 3 |
| GL+PT 1200 °C | 50-50    | 45,46            | 9,96                           | 0,605            | 8,75                           | 0,037 | 21,44 | 5,26 | 0,08              | 5,42             | 0,699                         | 1,21            | 213 | 120 | 37 | 16 | 36 | 15 | 6 |
| GL+PT 1200 °C | 40-60    | 41,76            | 9,05                           | 0,575            | 7,48                           | 0,044 | 26,59 | 5,8  | 0,08              | 4,51             | 0,445                         | 3,3             | 268 | 98  | 40 | 16 | 43 | 14 | 5 |
| GL+PT 1200 °C | 30-70    | 40,51            | 8,98                           | 0,575            | 6,63                           | 0,05  | 27,4  | 6,34 | 0,08              | 4,6              | 0,452                         | 1,97            | 252 | 88  | 41 | 16 | 49 | 13 | 5 |

**Tabel 5.** Kahe etapilisel leostuskatsel väljaleostunud kaalium ja sulfaat sisaldused (mg/l) 1. ja 2. leostusetapil ja arvutuslikul vedeliku tahkise suhtel 10:1.

|               |          | kaalium    |            |         | sulfaat    |            |            |
|---------------|----------|------------|------------|---------|------------|------------|------------|
| Segud         | Sisaldus | 1. leostus | 2. leostus | 10:1    | 1. leostus | 2. leostus | 10:1 (v/t) |
| GL+LK 800 °C  | 50-50    | 267,88     | 112,03     | 143,20  | 2,04       | 2,48       | 2,39       |
| GL+LK 800 °C  | 40-60    | 301,52     | 75,07      | 120,36  | 2,70       | 2,24       | 2,33       |
| GL+LK 800 °C  | 30-70    | 303,19     | 70,68      | 117,18  | 2,27       | 3,13       | 2,96       |
| GL+LK 1000 °C | 50-50    | 94,12      | 27,93      | 41,16   | 2,70       | 2,35       | 2,42       |
| GL+LK 1000 °C | 40-60    | 92,78      | 18,29      | 33,19   | 0          | 2,66       | 2,13       |
| GL+LK 1000 °C | 30-70    | 145,59     | 31,74      | 54,51   | 0          | 3,24       | 2,59       |
| GL+LK 1200 °C | 50-50    | 65,39      | 16,93      | 26,62   | 21,05      | 2,93       | 6,55       |
| GL+LK 1200 °C | 40-60    | 331,47     | 29,45      | 89,85   | 1060,66    | 83,08      | 278,59     |
| GL+LK 1200 °C | 30-70    | 118,47     | 18,86      | 38,78   | 183,07     | 11,4       | 45,73      |
| GL+PT 800 °C  | 50-50    | 308,46     | 96,37      | 138,78  | 383,41     | 41,65      | 110,01     |
| GL+PT 800 °C  | 40-60    | 361,64     | 92,65      | 146,45  | 1035,86    | 119,26     | 302,58     |
| GL+PT 800 °C  | 30-70    | 323,07     | 103,04     | 147,04  | 386,60     | 47,88      | 115,62     |
| GL+PT 1000 °C | 50-50    | 3477,27    | 320,55     | 951,89  | 5385,83    | 1556,49    | 2322,36    |
| GL+PT 1000 °C | 40-60    | 3487,07    | 309,09     | 944,68  | 5162,06    | 1453,24    | 2195,01    |
| GL+PT 1000 °C | 30-70    | 5398,28    | 490,69     | 1472,20 | 7620,97    | 1783,2     | 2950,75    |
| GL+PT 1200 °C | 50-50    | 93,09      | 15,54      | 31,05   | 293,61     | 25,09      | 78,79      |
| GL+PT 1200 °C | 40-60    | 378,08     | 25,79      | 96,25   | 1140,54    | 73,82      | 287,16     |
| GL+PT 1200 °C | 30-70    | 1365,41    | 70,69      | 329,63  | 2775,64    | 307,96     | 801,49     |



**Tabel 6.** Raskmetallide sisaldused GL+LK (µg/L) 1. ja 2. leostustusetapil ja aruvtuslikult saadud 10:1 (vedelik: tahkis) sisaldusega.

|                          | Sisaldus | As   | Co   | Cr     | Mn   | Ni   | Pb   | Zn     | Cu    |
|--------------------------|----------|------|------|--------|------|------|------|--------|-------|
| 1. leostus, GL+LK 800°C  | 50-50    | 0,14 | 0,15 | 17,56  | 2,88 | 0,37 | 1,65 | 22,59  | 3,84  |
| 1. leostus, GL+LK 800°C  | 40-60    | 0,00 | 0,31 | 11,49  | 3,60 | 0,37 | 1,07 | 158,83 | 4,73  |
| 1. leostus, GL+LK 800°C  | 30-70    | 0,23 | 0,17 | 14,17  | 3,91 | 0,42 | 1,35 | 96,13  | 7,34  |
| 1. leostus, GL+LK 1000°C | 50-50    | 0,00 | 1,08 | 13,04  | 1,62 | 0,60 | 1,63 | 40,20  | 5,18  |
| 1. leostus, GL+LK 1000°C | 40-60    | 0,00 | 0,54 | 8,68   | 1,65 | 0,37 | 1,34 | 39,86  | 6,62  |
| 1. leostus, GL+LK 1000°C | 30-70    | 0,00 | 0,33 | 4,83   | 1,36 | 0,52 | 1,15 | 21,58  | 6,58  |
| 1. leostus, GL+LK 1200°C | 50-50    | 8,41 | 5,89 | 16,10  | 2,98 | 1,08 | 0,43 | 16,10  | 16,44 |
| 1. leostus, GL+LK 1200°C | 40-60    | 0,29 | 2,12 | 599,83 | 3,21 | 1,79 | 0,46 | 19,86  | 22,85 |
| 1. leostus, GL+LK 1200°C | 30-70    | 0,57 | 2,39 | 666,51 | 2,88 | 1,48 | 0,51 | 3,26   | 17,97 |
| 2. leostus, GL+LK 800°C  | 50-50    | 0,00 | 0,11 | 14,38  | 1,02 | 1,01 | 0,90 | 59,36  | 7,10  |
| 2. leostus, GL+LK 800°C  | 40-60    | 0,00 | 0,15 | 12,16  | 1,53 | 0,64 | 1,20 | 30,75  | 12,62 |
| 2. leostus, GL+LK 800°C  | 30-70    | 0,00 | 0,32 | 21,28  | 1,44 | 0,52 | 2,06 | 50,35  | 20,80 |
| 2. leostus, GL+LK 1000°C | 50-50    | 0,00 | 0,52 | 11,72  | 2,33 | 0,71 | 0,97 | 72,66  | 16,94 |
| 2. leostus, GL+LK 1000°C | 40-60    | 0,00 | 4,44 | 9,16   | 4,74 | 1,01 | 1,17 | 61,51  | 16,54 |
| 2. leostus, GL+LK 1000°C | 30-70    | 0,00 | 0,21 | 4,97   | 6,53 | 0,64 | 0,71 | 127,45 | 15,66 |
| 2. leostus, GL+LK 1200°C | 50-50    | 6,19 | 0,73 | 3,32   | 2,53 | 0,51 | 0,55 | 20,33  | 13,84 |
| 2. leostus, GL+LK 1200°C | 40-60    | 2,13 | 0,32 | 42,75  | 2,49 | 0,53 | 0,41 | 5,98   | 13,52 |
| 2. leostus, GL+LK 1200°C | 30-70    | 2,89 | 0,27 | 39,59  | 2,82 | 0,37 | 0,41 | 15,21  | 11,78 |
| 10:1 GL+LK 800°C         | 50-50    | 0,03 | 0,12 | 12,89  | 2,44 | 0,88 | 1,05 | 52,01  | 6,45  |
| 10:1 GL+LK 800°C         | 40-60    | 0,00 | 0,18 | 9,62   | 4,51 | 0,58 | 1,17 | 56,36  | 11,04 |
| 10:1 GL+LK 800°C         | 30-70    | 0,05 | 0,29 | 6,81   | 6,00 | 0,50 | 1,92 | 59,50  | 18,11 |
| 10:1 GL+LK 1000°C        | 50-50    | 0,00 | 0,63 | 5,26   | 2,35 | 0,69 | 1,10 | 66,16  | 14,59 |
| 10:1 GL+LK 1000°C        | 40-60    | 0,00 | 3,66 | 35,94  | 2,32 | 0,88 | 1,21 | 57,18  | 14,55 |
| 10:1 GL+LK 1000°C        | 30-70    | 0,00 | 0,23 | 32,64  | 2,53 | 0,62 | 0,80 | 106,27 | 13,84 |
| 10:1 GL+LK 1200°C        | 50-50    | 6,63 | 1,76 | 13,53  | 2,55 | 0,62 | 0,52 | 19,48  | 14,36 |
| 10:1 GL+LK 1200°C        | 40-60    | 1,76 | 0,68 | 127,67 | 4,25 | 0,78 | 0,42 | 8,75   | 15,38 |
| 10:1 GL+LK 1200°C        | 30-70    | 2,43 | 0,69 | 138,75 | 5,38 | 0,59 | 0,43 | 12,82  | 13,01 |

**Tabel 7.** Raskmetallide sisaldused GL+PT segudes ( $\mu\text{g/L}$ ) 1. ja 2. leostustusetapil ja aruvtuslikult saadud 10:1 (vedelik: tahkis) sisaldusega.

|                          | Sisaldus | As   | Co    | Cr      | Mn    | Ni   | Pb    | Zn    | Cu    |
|--------------------------|----------|------|-------|---------|-------|------|-------|-------|-------|
| 1. leostus, GL+PT 800°C  | 50-50    | 0,00 | 1,28  | 1631,45 | 3,17  | 0,96 | 1,92  | 41,28 | 26,10 |
| 1. leostus, GL+PT 800°C  | 40-60    | 0,00 | 1,61  | 1628,95 | 2,34  | 1,15 | 1,19  | 26,85 | 27,87 |
| 1. leostus, GL+PT 800°C  | 30-70    | 0,00 | 1,48  | 1498,73 | 2,53  | 1,09 | 1,97  | 11,15 | 12,80 |
| 1. leostus, GL+PT 1000°C | 50-50    | 6,41 | 4,10  | 2817,06 | 17,81 | 1,38 | 0,53  | 23,48 | 14,16 |
| 1. leostus, GL+PT 1000°C | 40-60    | 0,47 | 1,84  | 3255,74 | 15,18 | 0,83 | 0,83  | 17,17 | 13,70 |
| 1. leostus, GL+PT 1000°C | 30-70    | 1,24 | 1,24  | 3932,50 | 13,71 | 1,13 | 0,58  | 66,41 | 16,07 |
| 1. leostus, GL+PT 1200°C | 50-50    | 7,05 | 16,73 | 113,62  | 5,02  | 7,81 | 0,69  | 27,66 | 28,17 |
| 1. leostus, GL+PT 1200°C | 40-60    | 5,84 | 13,63 | 711,89  | 5,97  | 6,82 | 0,45  | 12,21 | 25,13 |
| 1. leostus, GL+PT 1200°C | 30-70    | 7,86 | 14,60 | 4954,59 | 6,30  | 3,89 | 0,50  | 28,09 | 26,09 |
| 2. leostus, GL+PT 800°C  | 50-50    | 0,00 | 0,30  | 270,40  | 1,84  | 0,71 | 2,07  | 25,61 | 10,79 |
| 2. leostus, GL+PT 800°C  | 40-60    | 0,00 | 0,45  | 329,65  | 1,11  | 0,63 | 1,82  | 42,74 | 14,20 |
| 2. leostus, GL+PT 800°C  | 30-70    | 0,00 | 0,33  | 290,26  | 1,57  | 0,67 | 37,78 | 81,97 | 12,28 |
| 2. leostus, GL+PT 1000°C | 50-50    | 1,15 | 0,72  | 358,83  | 3,46  | 0,94 | 1,04  | 34,13 | 13,29 |
| 2. leostus, GL+PT 1000°C | 40-60    | 2,66 | 0,33  | 419,34  | 3,06  | 0,79 | 0,66  | 26,79 | 15,19 |
| 2. leostus, GL+PT 1000°C | 30-70    | 1,87 | 0,65  | 526,07  | 3,71  | 0,99 | 0,52  | 19,84 | 24,52 |
| 2. leostus, GL+PT 1200°C | 50-50    | 3,32 | 2,75  | 11,98   | 2,95  | 1,35 | 0,71  | 19,85 | 15,54 |
| 2. leostus, GL+PT 1200°C | 40-60    | 3,21 | 1,21  | 42,97   | 2,89  | 0,88 | 0,81  | 16,13 | 13,37 |
| 2. leostus, GL+PT 1200°C | 30-70    | 3,78 | 1,18  | 324,80  | 2,03  | 0,51 | 0,92  | 13,89 | 11,67 |
| 10:1 GL+PT 800°C         | 50-50    | 0,00 | 0,49  | 542,61  | 2,11  | 0,76 | 2,04  | 28,74 | 13,85 |
| 10:1 GL+PT 800°C         | 40-60    | 0,00 | 0,68  | 589,51  | 1,36  | 0,73 | 1,69  | 39,56 | 16,94 |
| 10:1 GL+PT 800°C         | 30-70    | 0,00 | 0,56  | 531,95  | 1,76  | 0,76 | 30,62 | 67,80 | 12,38 |
| 10:1 GL+PT 1000°C        | 50-50    | 2,20 | 1,40  | 850,47  | 6,33  | 1,03 | 0,94  | 32,00 | 13,47 |
| 10:1 GL+PT 1000°C        | 40-60    | 2,22 | 0,63  | 986,62  | 5,48  | 0,80 | 0,69  | 24,87 | 14,89 |
| 10:1 GL+PT 1000°C        | 30-70    | 1,75 | 0,77  | 1207,36 | 5,71  | 1,02 | 0,53  | 29,15 | 22,83 |
| 10:1 GL+PT 1200°C        | 50-50    | 4,07 | 5,54  | 32,31   | 3,36  | 2,64 | 0,71  | 21,41 | 18,06 |
| 10:1 GL+PT 1200°C        | 40-60    | 3,74 | 3,70  | 176,75  | 3,51  | 2,07 | 0,74  | 15,35 | 15,72 |
| 10:1 GL+PT 1200°C        | 30-70    | 4,60 | 3,86  | 1250,76 | 2,88  | 1,18 | 0,83  | 16,73 | 14,55 |

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Marcus-Heinrich Puhke,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena“, mille juhendaja on Martin Liira ja Kalle Kirsimäe,
  - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **08.06.2019** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **01.06.2018**